АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

6
ВЫПУСК

ИЮНЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ КАДМИЯ В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ

Д. Н. Грицан, Д. С. Шун и Б. М. Булгаков

В предыдущей статье [1] было установлено, что при определенных условиях электролиза при электроосаждении кадмия из растворов $CdSO_4$, содержащих некоторые добавки (декстрин, кофеин), могут иметь место периодические явления на катоде. Характерной особенностью последних является самопроизвольное, периодически повторяющееся через определенные промежутки времени изменение потенциала катода и формы электролитического осадка.

В настоящем сообщении излагаются результаты исследования периодических явлений, наблюдаемых при электроосаждении кадмия из растворов сернокислого кадмия в присутствии спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для электролиза собиралась по обычной схеме. Анодом служила проволока из кадмия диаметром 4 мм, согнутая в форме спирали; катодом — платиновый стержень с рабочей поверхностью 1,96 см², электролитически покрываемый перед каждым опытом слоем кадмия.

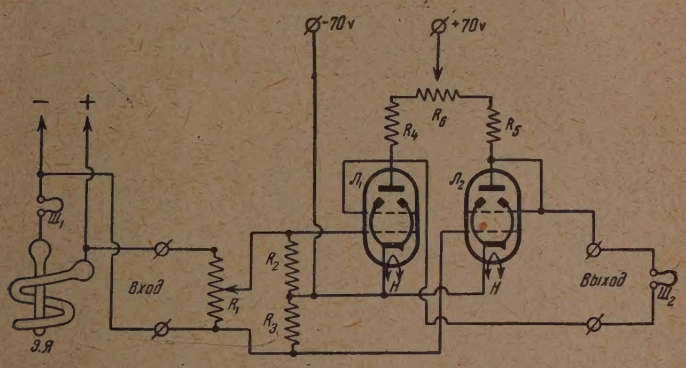


Рис. 1. Схема установки. *Э. Я.* — электролитическая ячейка; $Ш_1$ — шлейф, измеряющий ток; $Ш_2$ — шлейф, измеряющий разность потенциалов; $Л$ и $Л_2$ — радиолампы; $Н$ — накал лампы; R_1, R_2, R_3, R_4 R_5 и R_6 — сопротивления

Катодный потенциал измерялся обычным компенсационным методом по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Периодические колебания катодного потенциала исследовались визуально и осциллографически при помощи шлейфового осциллографа МПО-2.

На осциллограммах снимались изображения зависимостей тока и разности потенциалов катод — анод или катод — каломельный электрод от времени. Для получения масштабов тока i и напряжения V на фотографиях изображались линии нулевых значений этих величин и линии, соответствующие некоторым определенным значениям тока ($i = \text{const}$) и напряжения ($V = \text{const}$).

Отметчик времени отмечал на осциллограммах малыми штрихами $^1/_{50}$ сек. и большими штрихами $^1/_2$ сек.

Измеряемая разность потенциалов v подавалась к шлейфу осциллографа через ламповый усилитель постоянного тока. Перед проведением опытов была проверена линейность усилителя. Установлено, что усилитель не искажает формы кривой напряжения вплоть до частот в несколько тысяч герц. Осциллографическая запись тока и напряжения осуществлялась при помощи схемы, представленной на рис. 1.

Для исследования применялись 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 N растворы сернокислого кадмия. Растворы подкислялись серной кислотой.

В качестве добавок были взяты спирты: метиловый, этиловый, изоамиловый, гексиловый. Наиболее детально исследовалось влияние изоамилового спирта.

Реактивы применялись химически чистые. Все измерения проводились при температуре 20° без перемешивания. Установка помещалась на кронштейнах у капитальной стены для предотвращения перемешивания от механических вибраций.

При электроосаждении кадмия из чистых растворов без введения поверхностно-активных добавок периодические явления на катоде не наблюдаются.

При электролизе подкисленного раствора сернокислого кадмия, содержащего небольшое количество изоамилового спирта, на катоде при определенной плотности тока начинаются весьма характерные периодические явления. Последние проявляются в периодическом изменении потенциала катода, силы тока и характера электролитического осадка. Типичная осциллограмма силы тока и напряжения, снятая при электроосаждении кадмия из 0,1 N раствора $CdSO_4$ в присутствии 1,2% изоамилового спирта, представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, изменение катодной поляризации со временем изображается кривой периодического характера. Эти изменения хорошо воспроизводимы. Период и амплитуда колебаний одного и того же процесса, снятого дважды в одинаковых условиях, совпадают.

Одновременно с изменением потенциала происходит периодическое изменение силы тока таким образом, что падению потенциала всегда соответствует увеличение силы тока, и наоборот.

На пленку записывались колебания разности потенциалов: а) анод — катод, б) катод — каломельный электрод, в) анод — каломельный электрод. Это производилось для того, чтобы установить, на каком из электродов происходят периодические явления. В третьем случае периодические колебания не обнаружены. Это подтверждает, что периодический процесс происходит на катоде.

Для того чтобы исключить влияние внешней цепи на периодические колебания потенциала катода, нами была проведена серия опытов с применением электронного стабилизатора тока. В этих опытах, как видно из рис. 3, при изменении потенциала катода сила тока изменялась весьма незначительно. Осциллограммы, представленные на рис. 2 и 3, снимались в одинаковых условиях.

Из осциллограмм (рис. 2 и 3) видно, что самопроизвольное периодическое изменение потенциала поляризованного катода во времени, наблюдаемое при электроосждении кадмия, аналогично описанному А. Т. Вагрaмяном для случая совместного электроосаждения цинка и кадмия [2]. Потенциал катода вначале медленно повышается от 0,42 до 0,48 V, затем наблюдается резкий скачок потенциала от 0,48 до 0,68 V. После этого потенциал падает медленно до 0,66 V и резко — от 0,66 до 0,42 V, возвращаясь, таким образом, к первоначальной величине. В дальнейшем процесс повторяется.

Почти горизонтальные участки кривой $\varphi - \tau$ (участки медленного роста τ_1 и медленного спада потенциала катода τ_2) соответствуют выделению двух различных форм осадка кадмия. При $\varphi_1 \approx 0{,}42$ V, соответствующем нижнему участку, происходит выделение светлого плотного осадка кадмия. При $\varphi_2 \approx 0{,}68$ V, соответствующем верхнему участку, на катоде осаждается темный рыхлый слой кадмия.

Таким образом электроосаждение кадмия происходит при двух сильно отличающихся потенциалах катода. Протяженность нижнего и верхнего

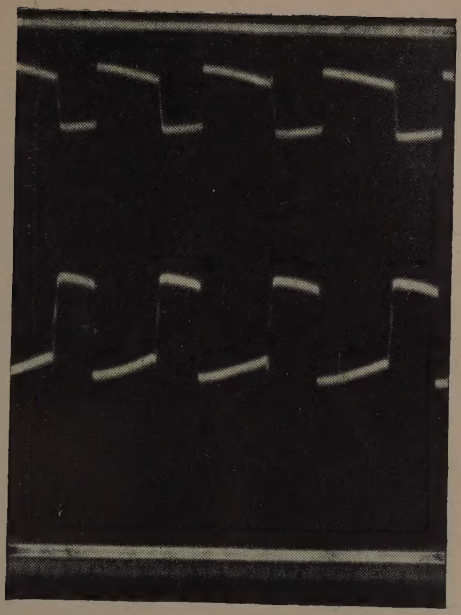


Рис. 2

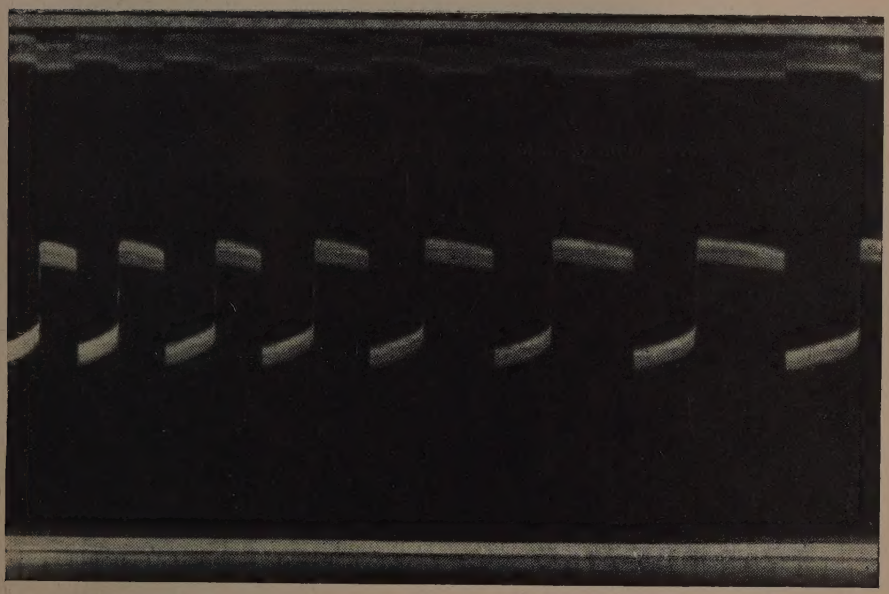


Рис. 3

PRINTED IN U,S,S,R

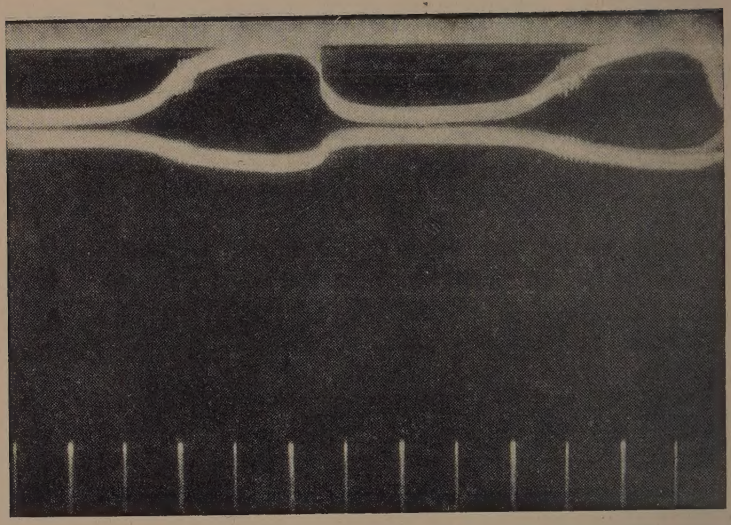


Рис. 5. Осциллограмма, снятая в присутствии гексилового спирта

участков неодинакова. Обычно длина верхнего участка меньше, чем нижнего. Такую форму кривой можно условно назвать П-образной.

Наблюдаются и другие формы кривой периодичности. Так, в растворах, содержащих очень малые количества изоамилового спирта (ниже 0,08%), колебания имеют синусоидальный характер.

Периодические явления всегда начинаются не сразу, а через некоторый промежуток времени τ после включения тока. При длительном электролизе обычно наблюдается постепенное увеличение амплитуды и уменьшение частоты, и через некоторое время, зависящее от концентрации электролита, добавки и плотности тока, периодические колебания затухают.

На колебания потенциала катода оказывают влияние концентрации электролита и спирта, величина pH раствора, плотность тока, перемешивание.

Периодические колебания потенциала катода появляются при добавлении незначительных количеств изоамилового спирта. При концентрации спирта 0,08% амплитуда колебаний потенциала незначительна. С увеличением концентрации спирта размах колебаний, т. е. отклонение потенциала от некоторого среднего значения, возрастает. Это хорошо согласуется с литературными данными о зависимости адсорбированного количества поверхностно-активного вещества от его концентрации в растворе [3].

В растворах сернокислого кадмия, насыщенных изоамиловым спиртом, колебания потенциала становятся нерегулярными, с большими задержками. Если же избыточное количество спирта из раствора удаляется, со временем колебания становятся регулярными.

Влияние концентрации добавки на характер установившихся колебаний в 0,1 *N* растворе сернокислого кадмия иллюстрируется данными табл. 1.

Таблица 1

№ опыта	Концентрация изоамил. спирта в %	pH	Потенциал в вольтах			Период колебаний в сек.	Форма кривой	τ_1 сек.	τ_2 сек.
			Нижний	Верхний	Амплитуда				
1. Катод—анод . . .	1,2	3,1	0,63	0,78	0,15	0,70	П-образная	0,5	0,2
1. Катод—калом. электрод	1,2	3,1	0,71	0,86	0,15	0,34	—	0,09	0,09
2. Катод—анод . . .	1,2	2,4	0,42	0,68	0,26	0,26	П-образная	0,08	0,17
3. Катод—анод . . .	1,2	1,9	0,40	0,54	0,14	0,78	П-образная	0,56	0,22
3. Катод—калом. электрод	1,2	1,9	0,66	0,80	0,14	0,78	П-образная	0,56	0,22
4. Катод—анод . . .	0,4	2,4	0,62	0,66	0,04	0,1	Синусоидальная	—	—
4. Катод—калом. электрод	0,4	2,4	0,85	0,90	0,05	0,1	Синусоидальная	—	—
5. Катод—анод . . .	2	2,4	0,42	0,72	0,30	24,5	П-образная, вытянутая	13,0	11,5
5. Катод—анод . . .	0,1	2,4	0,50	—	—	—	Синусоидальная	—	—

На возникновение периодических колебаний потенциала катода оказывает влияние кислотность раствора. При электролизе неподкисленного раствора периодические явления не наблюдаются. Они начинаются при величине pH = 3. Уменьшение величины pH прибавлением серной кисло-

ты к раствору усиливает периодические колебания потенциала, делает их более рельефными. Однако уменьшение pH ниже определенного предела приводит к прекращению периодических явлений.

Данные по зависимости нижнего предела величины pH от концентрации электролита и спирта приведены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрация спирта в процентах	Нижний предел pH для		
	0,1 *N*	0,25 *N*	0,5 *N*
0,4	2,3	1,4	1,0
0,8	1,1	0,6	0,6
1,2	1,1	0,5	0,5
1,6	1,0	0,5	0,5
2,0	0,7	0,4	0,3

Из табл. 2 видно, что с увеличением концентрации сернокислого кадмия и изоамилового спирта нижний предел величины pH, ниже которого прекращаются периодические явления, заметно уменьшается.

Периодические колебания потенциала начинаются при определенной плотности тока, зависящей от концентрации сернокислого кадмия. С увеличением концентрации электролита плотность тока, при которой происходят колебания, возрастает.

Таблица 3

Конц. $CdSO_4$ в г-экв/л	$i_{мин}$, mA/см² (начало период. явлений)	$i_{макс}$, mA/см² (прекращение период. явлений)
0,1	4,5	9
0,25	15	70
0,5	35	120

В табл. 3 даны для трех концентраций сернокислого кадмия значения минимальных и максимальных плотностей тока, за пределами которых самопроизвольные колебания потенциала катода не наблюдаются.

Плотность тока оказывает существенное влияние не только на возникновение периодических явлений, но и на их продолжительность: в интервале плотностей тока, в котором существуют периодические колебания потенциала, с увеличением плотности тока, при постоянных прочих условиях, длительность колебаний уменьшается. Эта зависимость представлена на рис. 4.

При уменьшении величины pH область плотностей тока, при которых происходят периодические колебания, расширяется.

При перемешивании раствора периодические колебания потенциала исчезают и возобновляются снова через ~ 30 сек. после перемешивания, что указывает на большую роль процесса диффузии.

Кроме изоамилового спирта было исследовано влияние метилового, этилового и гексилового спиртов на процесс электроосаждения кадмия. Первые два спирта не вызывают периодических колебаний, что, по-видимому, связано с их недостаточной поверхностной активностью. Добавка очень малых количеств гексилового спирта к раствору сернокислого кадмия вызывает характерные периодические явления на катоде (рис. 5).

Область плотностей тока и значение pH, при которых возникают периодические явления, в присутствии гексилового спирта значительно уже, чем при добавке изоамилового спирта.

Были проведены также опыты с добавлением к электролиту смеси метилового и изоамилового спиртов. Присутствие в этой смеси уже не

ольшого количества изоамилового спирта вызывает периодические явления.

Трактовка самопроизвольных периодических явлений, наблюдаемых при электролизе в присутствии поверхностно-активных веществ, может быть дана на основе представлений о периодическом торможении (пассивировании) и активировании электродного процесса.

Исследованиями Н. А. Изгарышева с сотрудниками [4] было установлено, что характерной особенностью коллоидных и поверхностно-активных добавок является способность их при введении в электролит тормозить электродный процесс, повышать катодную поляризацию.

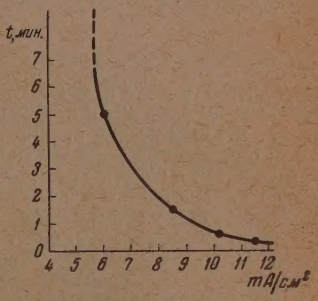


Рис. 4. Влияние плотности тока на продолжительность периодических колебаний. 0,1 N $CdSO_4$; 1,2% изоамилового спирта; pH = 2,1

В дальнейшем, работами советских электрохимиков было показано, что поляризация, наблюдаемая в этих случаях, является в основном адсорбционной. А. Т. Ваграмян показал, что наблюдаемое при электроосаждении металлов в присутствии поверхностно-активных веществ пассивирование катода имеет адсорбционный характер [5]. Правильность адсорбционной теории хорошо подтверждается возникновением периодических явлений при электролизе в присутствии поверхностно-активных добавок.

А. Н. Фрумкиным с сотрудниками в ряде работ [3, 6] было показано, что для адсорбционных процессов на границе металл—раствор характерной является резко выраженная зависимость адсорбции от потенциала. Адсорбция происходит только в определенном интервале потенциалов, достигая максимального значения в области потенциалов, близких к нулевому заряду. При достаточном удалении от нулевой точки в обе стороны адсорбционный слой исчезает.

Значение зависимости адсорбционных свойств электрода от заряда поверхности для протекания электрохимических процессов и необходимость учета потенциала нулевого заряда для более полной картины электродных явлений убедительно показаны также в работах [7—9].

Возникновение периодических явлений на катоде на основе этих представлений может быть объяснено следующим образом. При введении в электролит поверхностно-активных добавок на поверхности катода при потенциале, близком к потенциалу нулевого заряда, происходит адсорбция молекул органического вещества. Образовавшаяся адсорбционная пленка вызывает сильное торможение электродной реакции

$$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd,$$

вследствие чего потенциал катода сдвигается в сторону более отрицательных значений. По мере дальнейшего роста поляризации катода при достижении определенного потенциала происходит разрушение адсорбционной пленки (десорбция), торможение электродного процесса снимается, и потенциал катода возвращается к своему прежнему значению, при котором снова начинается адсорбция поверхностно-активной добавки, поляризация возрастает, цикл замыкается, и процесс повторяется периодически.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при электроосаждении кадмия из растворов $CdSO_4$, содержащих добавки изоамилового и гексилового спиртов, при определенной плотности тока, зависящей от концентрации электролита, на

блюдаются самопроизвольные периодические изменения потенциала ка тода, силы тока и формы электролитического осадка.

2. Исследовано осциллографическим методом влияние различных фак торов (концентрации добавки и электролита, величины pH, плотности то ка) на возникновение и характер периодических явлений на катоде

3. Высказано предположение о механизме самопроизвольного периоди ческого колебания потенциала катода.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 28.X. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Грицан и Н. С. Цветков, Журн. физ. химии, **26**, 1110, 1952.
2. А. Т. Ваграмян, Журн. физ. химии, **22**, 1496, 1948.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Каба нов, Кинетика электродных процессов, Изд-во Моск. ун-та, М., 1952, стр. 39
4. Н. А. Изгарышев, ЖРФ-ХО, **47**, 1337, 1915.
5. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд-во АН СССР, М., 1950
6. А. Н. Фрумкин, Тр. Физ.-хим. ин-та им. Л. Я. Карпова, **5**, 3, 1926; Z. phys. Chem., **35**, 792, 1926; ДАН, **85**, 373, 1952; Вестн. Моск. ун-та, № 9, 37, 1952
7. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, **25**, 1494, 1951; **24**, 1428, 1950; Рефер докладов на Совещании по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1950, стр. 96 Труды Второй конфер. по электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 138
8. М. А. Лошкарев, ДАН, **72**, 729, 1950; М. А. Лошкарев, А. Кривцов А. Крюкова, Журн. физ. химии, **23**, 221, 1949.
9. А. И. Левин и Е. А. Укше, ДАН, **89**, 1045, 1953; А. И. Левин, Е. А Укше и Н. С. Брылина, ДАН, **88**, 697, 1953.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ.I

Н. В. Риль

Представляемая серия исследований, посвященная электропроводности и диэлектрическим свойствам некоторых веществ (твердых органических изоляторов, льда и протеинов), отличается от обычных исследований в этой области постановкой вопроса. Изучение и толкование электрических свойств являлись для нас не самоцелью, а средстом для выяснения вопроса о возможности и механизме «миграции» энергии и зарядов в органических образованиях, в частности в белках. Одна из последующих статей будет посвящена этому исходному вопросу.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ НАФТАЛИНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОТ СИЛЫ ПОЛЯ

Объектом исследования служили монокристаллы нафталина, выращенные в вакууме медленным охлаждением расплава (метод Бриджмена). Измерение электропроводности образца производилось либо в воздухе, либо в спектрально-чистом аргоне (при тщательном удалении влаги в обоих случаях). В качестве электродов применялись либо электроды из туши, нанесенной на кристалл, либо ртуть, либо платиновые пластинки, хороший контакт которых с кристаллом достигался осторожным расплавлением слоя, прилегающего к платиновой пластинке. Во всех случаях электроды имели закругленные края (во избежание возникновения поля повышенной напряженности на краях электродов). При опытах, проводившихся в полях высокой напряженности (несколько десятков или несколько сот тысяч V/см), применялось заземленное защитное металлическое кольцо, препятствовавшее прохождению тока по поверхности кристалла. Все опыты производились в поле постоянного напряжения. Один электрод соединялся с незаземленным полюсом батареи, а другой — с электрометром, который предварительно заземлялся. Затем заземление снималось, и сила тока измерялась по скорости натекания заряда в электрометре. Измерение проводимости производилось на образцах, выточенных из внутренних частей больших монокристаллов (имевших до вытачивания линейные размеры не менее 1—2 см). Материал электродов практически не сказывался ни на абсолютной величине проводимости, ни на ее зависимости от температуры и от напряженности поля. Во всех описанных здесь случаях измерялась проводимость не непосредственно после наложения поля, а так называемая «остаточная» проводимость. Форма и расположение образца и электродов показаны на рис. 1 и 2. На обоих рисунках показан тот случай, когда контакт между металлическими электродами и кристаллом осуществлялся посредством слоя туши, нанесенной на кристалл. (Слой туши на рисунках не изображен.) В установке рис. 1 образцы представляли собой тонкие пластинки. Диаметр пластинок был порядка 10—15 мм. Их толщина составляла от 0,1 до 1 мм. Пластинки нафталина указанной выше малой толщины вытачивались из большого монокристалла посредством «шлифования» горячей платиновой пластинкой. Образцы в установке рис. 2 имели форму параллелепипеда. В этой установке электрическое поле является не гомогенным и установка не дает непосредственно абсолютной величины электропроводности; эта установка применялась только для определений относительных изменений проводимости (в зависимости от температуры или от облучения).

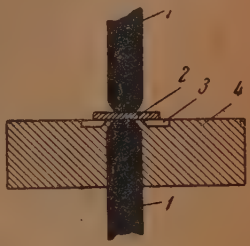


Рис. 1. Расположение образца и электродов при изменениях электропроводности в полях высокой напряженности (от нескольких десятков до нескольких сот тысяч V/см). *1* — металлические электроды (верхний электрод под напряжением), а нижний соединен с электрометром); *2* — образец (выточенный из монокристалла нафталина); *3* — заземленное металлическое кольцо; *4* — янтарь

На рис. 3 показана найденная температурная зависимость электропроводности нафталина при напряженности поля 4000 V/см в пределах 20—75°C. Электропроводность возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону:

$$\varkappa = \varkappa_0 e^{-B/kT}, \tag{1}$$

причем для B получается значение, равное 0,7 eV.

При повышении напряженности поля до десятков и сотен тысяч V/см проводимость сильно возрастает с возрастанием силы поля («эффект Пуля»)*.

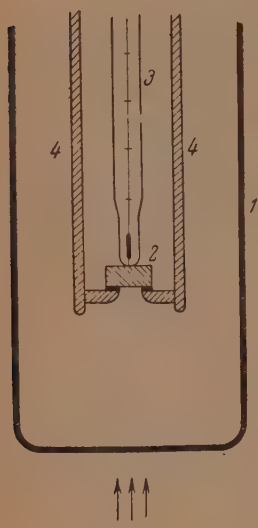


Рис. 2

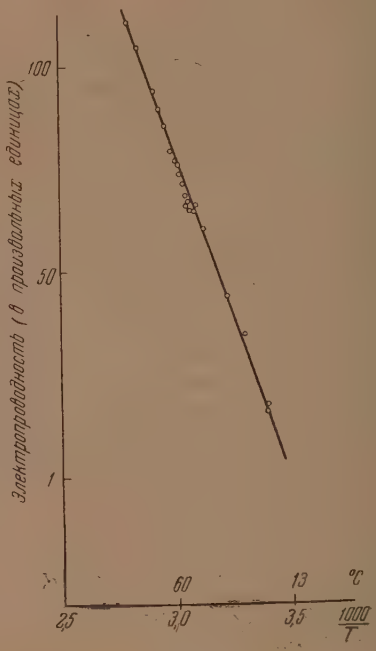


Рис. 3

Рис. 2. Расположение образца и электродов при измерениях темновой и фотопроводимости в полях малой напряженности (<10 kV/см). *1* — сосуд из плавленого кварца; *2* — образец (выточенный из монокристалла нафталина); *3* — термометр; *4* — электроды (слой туши между электродами и образцом на рисунке не изображен)

Рис. 3. Зависимость электропроводности монокристаллического нафталина от температуры при напряженности поля 400 000 V/см

Зависимость проводимости от температуры мы измеряли не только при относительно малой напряженности поля (4000 V/см), но и при весьма большой напряженности (400 000 V/см). Для температурной зависимости проводимости при напряженности поля в 400 000 V/см (рис. 4), так же как и при малой напряженности, действителен экспоненциальный закон, причем следует особо отметить, что константа B имеет здесь практически ту же величину, что и при малой напряженности поля.

* Строго говоря, выражения «электропроводность» или «проводимость» применимы лишь при соблюдении закона Ома, так как обычно под этими терминами подразумеваются материальные константы.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ВЫВОДЫ ИЗ ОПЫТОВ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ НАФТАЛИНА

Опыты с нафталином, а также и описываемые ниже опыты с антраценом, парафином и полистиролом, показывают наличие следующих трех существенных фактов:

1. Величина B, определяющая температурную зависимость проводимости по формуле (1) и обычно называемая энергией активации* процесса термической ионизации, оказывается величиной, в несколько раз меньшей, чем энергия, необходимая для ионизации отдельной молекулы данного вещества. Так, например, у нафталина B равно 0,7 или 1,4 eV, а энергия ионизации молекулы нафталина в свободном (газообразном) состоянии равна 8—9 eV. Под величиной B можно понимать либо энергию активации, т. е. высоту энергетического барьера, отделяющего молекулу от ионизированного состояния, либо энергию ионизации, т. е. разность свободных энергий ионизированного и нейтрального состояний. Величина B должна, следовательно, либо превышать энергию ионизации, либо быть равной этой энергии. Итак, если значения величины B обусловлены самим основным веществом, а не какими-нибудь случайными примесями, то следует заключить, что энергия ионизации молекул в кристалле гораздо меньше энергии ионизации тех же молекул в свободном (газообразном) состоянии. Как бы то ни было, нельзя пройти мимо вопроса, почему величина B имеет столь малые значения.

2. И у нафталина, и у всех других органических изоляторов отчетливо выражен «эффект Поуля», т. е. возрастание проводимости в полях высокой напряженности.

3. Величина B оказывается не зависимой от напряженности поля (по крайней мере, у нафталина).

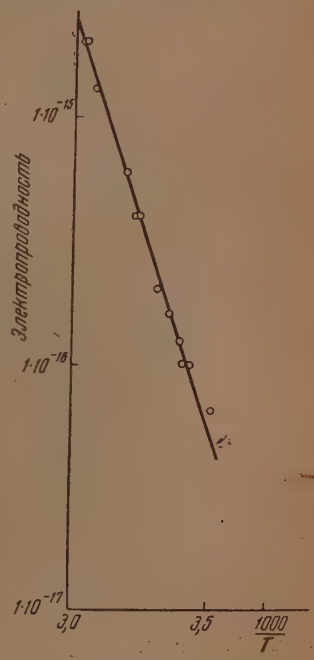


Рис. 4. Зависимость электропроводности монокристаллического нафталина от температуры при напряженности поля 4000 V/см

Начнем со следующего рассуждения. Как известно [1], внутреннюю фотоэлектрическую проводимость $\varkappa_p$ в полупроводниках и изоляторах можно выразить формулой

$$\varkappa_p = n_p w e, \tag{2}$$

где n_p — число ионов, генерированных облучением в единицу времени и в единицу объема, w — средний «сдвиг» иона в направлении тока от момента возникновения иона до момента его рекомбинации (при напряженности поля, равной единице); e — элементарный заряд.

Можно пользоваться этой же формулой и для интересующей нас «темновой» проводимости, если заменить величину n_p числом ионов, генерированных термически в единицу времени и в единице объема. Получаем выражение для темновой проводимости $\varkappa$:

$$\varkappa = n_t w e. \tag{3}$$

* Величину B отнюдь не во всех случаях можно отождествлять с энергией активации. Как видно из последующего, в рассматриваемом случае величина B не является энергией активации.

Число n_t ионов, генерированных термически в 1 сек/см^3, можно выразит формулой

$$n_t = Nze^{-B/kT}, \quad (4$$

где N — число молекул данного вещества в единице объема; $ze^{-B/kT}$ — вероятность термической ионизации в единицу времени; z — так назы ваемый «фактор частоты», B — энергия активации, требующаяся дл термической ионизации.

Из «теории абсолютных скоростей реакций» [2] известно, что вели чина z имеет значения порядка 10^{14}—10^{15}. Подставим эти значения дл z, а для B подставим значение 0,7 eV, найденное нами для нафталина Предположим, что сдвиг w иона равен расстоянию между электродами т. е. единице. Тогда получается из уравнений (3) и (4):

$$\varkappa = Nze^{-B/kT}we \approx \text{ от } 10^{-5} \text{ до } 10^{-2}.$$

Это значит: если бы каждый термически генерированный ион име возможность попасть, не рекомбинируя, на электрод, то проводимост нафталина должна была бы быть порядка 10^{-5}—10^{-2}. Фактически прово димость нафталина (в не слишком сильных полях) имеет порядок 10^{-18} Чтобы получить по формулам (3) и (4) правдоподобный порядок про водимости пафталина, следует принять, что фактически величина «сдви га» иона равна всего лишь 10^{-13}—10^{-16} см, т. е. что ион рекомбинирует пройдя расстояние в 10^{-13}—10^{-16} см (расстояние, на много порядков меньше чем расстояние к соседнему атому!). Даже если рассматривать сдви иона в сильных полях (например 10^5 V/см), то и тогда получается сдви в лучшем случае порядка 10^{-8}—10^{-11} см, т. е. все еще меньше, чем меж атомные расстояния. Это наводит на мысль, что лимитирующим фактором темновой проводимости нафталина (и других твердых органических изоляторов) именно и является весьма большая вероятность рекомби нации термически возникшего иона со «своим», «парным» противопо ложно заряженным ионом. Такая рекомбинация должна происходит по закону мономолекулярной реакции, а не бимолекулярной, как это имеет место у полупроводников.

Такой вывод был бы неверным, если бы оказалось, что низкие зна чения величины B обусловлены вовсе не самим основным веществом изолятора, а какими-нибудь легко ионизирующимися посторонними примесями. Он был бы неверным и в том случае, если бы генерация ионо была основана на ударной ионизации в сильных полях. В этом случае формула (4) была бы неприменима. Однако, как будет видно в даль нейшем, эти две возможности отпадают в интересующих нас случаях (Во избежание недоразумений подчеркнем, что здесь говорится об орга нических молекулярных кристаллах и изоляторах, а не о неорганиче ских ионных кристаллах.)

Прежде чем пойти дальше, уясним себе физический смысл выраже ния $e^{-B/kT}$ и константы B. Физический смысл может быть троякого рода:

1. Выражение $e^{-B/kT}$ может определять вероятность преодоления энер гетического барьера, отделяющего молекулу от ионизированного состоя ния. В таком случае под величиной B понимается «энергия активации процесса. Если энергетический барьер имеет высоту B^* (рис. 5), то выражение $e^{-B/kT}$ принимает вид $e^{-B^*/kT}$. Вероятность термической ио низации равна выражению

$$z_1 e^{-B^*/kT}, \quad (5)$$

где B^* — энергия активации, а z_1 — так называемый «фактор частоты».

2. Выражение $e^{-B/kT}$ может определять вероятность застать молекулу в ионизированном состоянии, т. е. «относительную» концентрацию иони зированных молекул или отношение числа ионизированных молекул к числу неионизированных. Как известно, в этом случае B выражает не

энергию активации, а разность между значениями свободной энергии ионизированного и неионизированного состояний [3,4]. Однако при определенном, экспериментально найденном числовом значении величины $e^{-B/kT}$ получаются неодинаковые числовые значения разности свободной энергии, в зависимости от того, предполагается ли при расчете мономолекулярный или бимолекулярный характер рекомбинации ионов. Нетрудно убедиться, что в первом случае следует пользоваться выражением

$$e^{-B/kT}, \tag{6}$$

а во втором случае — выражением

$$e^{-B/2kT}. \tag{7}$$

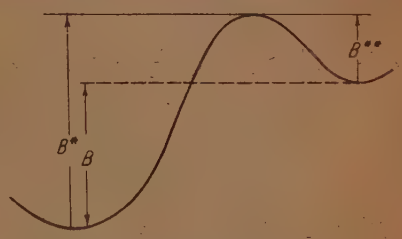


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая значение величин B, B^* и B^{**}

Так как числовое значение показателя степени в этих двух выражениях дается экспериментом и в обоих случаях одинаково, то расчет по формуле (6) дает в два раза меньше числовые значения B (т. е. разности свободной энергии), чем расчет по формуле (7). Мономолекулярный характер рекомбинации означает, что ион рекомбинирует не с любым другим ионом обратного знака, а с тем же самым ионом, с которым он образовывал до ионизации нейтральную молекулу. Для случая такой мономолекулярной рекомбинации отношение числа ионизированных молекул к числу неионизированных (т. е. «относительная» концентрация ионизированных молекул) выражается следующим образом:

$$c_r = \frac{z_1}{z_2} e^{-B/kT}, \tag{8}$$

где B — разность свободных энергий ионизированного и неионизированного состояний, а z_2 — «фактор частоты» для процесса рекомбинации.

3. Если рекомбинация ионов имеет характер бимолекулярной реакции, т. е. если ион рекомбинирует с любым из других ионов обратного знака, то «относительная» концентрация выражается следующим образом:

$$c_r = \frac{n}{N} = \frac{\sqrt{z_1}}{\sqrt{z_2}} e^{-B/2kT}, \tag{9}$$

где B — разность свободных энергий ионизированного и неионизированного состояний (рис. 5).

Благодаря фактору п. 2 перед kT в случае бимолекулярной рекомбинации расчет величины B из экспериментальных данных приводит к вдвое большему значению B (=энергии ионизации), чем в случае мономолекулярной рекомбинации.

Вернемся к вопросу о природе термической ионизации и рекомбинации в нафталине и других органических изоляторах. Если энергия ионизации в монокристаллах нафталина не превышает найденного нами неожиданно малого значения 0,7 или 1,4 eV, то спрашивается, почему нафталин не является хорошим проводником (полупроводником), т. е. что является фактором, лимитирующим возникновение высокой равновесной концентрации термических ионов в нафталине? Если лимитирующим фактором является рекомбинация ионов, то спрашивается, мономолекулярный или бимолекулярный тип рекомбинации? Нафталин имеет весьма малую электропроводность порядка 10^{-17}. Как совместить столь высокую изоляционную способность с неожиданно низкими значениями величины B? Какого порядка получается числовое значение «относительной» и объемной концентрации термических ионов в нафталине, если вставить в формулу (8) или (9) найденные нами значения величины B? Величина $e^{-B/kT}$ (а также и $e^{-B/2kT}$) имеет, согласно опыту, порядок 10^{-12}.

Числовое значение факторов z_1/z_2 и $\sqrt{z_1}/\sqrt{z_2}$ нам неизвестно. Если бы фактор $\sqrt{z_1}/\sqrt{z_2}$ был порядка 10^{-3}, как это имеет место, например, у электролитически чистой воды, то мы получили бы относительную концентрацию ионов в нафталине порядка 10^{-15}, а отсюда объемную концентрацию порядка $10^{-15} \cdot 10^{23} = 10^8$ (ионов в 1 см³). Вставим это значение в формулу, связывающую электропроводность $\varkappa$ с объемной концентрацией ионов c_v и с их подвижностью v:

$$\varkappa = c_v v e \tag{10}$$

(где e — элементарный заряд). Получается, что в нафталине подвижность v должна иметь порядок 10^{-6} см / V сек. Если учесть, что концентрация ионов составляла всего лишь 10^8 ионов на 1 см³, т. е. ионы удалены в среднем на 10^{-3} см друг от друга, то трудно представить себе, как при столь малой подвижности ионов их рекомбинация может иметь преимущественно бимолекулярный характер. Иону требуется настолько долгое время, чтобы покинуть сферу действия «своего», «парного» обратно заряженного иона, от которого он отщепился, и добраться до какого-нибудь «чужого» иона, что за это время с большой вероятностью произойдет рекомбинация со «своим» ионом, т. е. рекомбинация мономолекулярного типа. Это, разумеется, не значит, что в изоляторе вообще не происходит бимолекулярной рекомбинации ионов на их пути к электродам. Но это значит, что термически возникший ион рекомбинирует с гораздо большей вероятностью со «своим» ионом противоположного знака, и что лишь изредка вместо такой «мономолекулярной» рекомбинации происходит рекомбинация с другим, «чужим» ионом. Фактором, который лимитирует равновесную концентрацию, является не «бимолекулярная», а мономолекулярная рекобинация, а если это так, то мы должны применять при наших расчетах формулу (8), а не (9). Для энергии ионизации молекулы нафталина в монокристалле получается, следовательно, еще меньшая величина, чем можно было думать, т. е. не 1,4, а 0,7 eV.

Можно вычислить, пользуясь формулой (10), все сопряженные значения среднего расстояния a между соседними ионами и их подвижности v для различных величин проводимости. Получается, что если вещество имеет низкую проводимость (10^{-19}—10^{-15}), то возможные значения a и v несовместимы с предположением о преимущественно бимолекулярной рекомбинации ионов. Приняв, например, $\varkappa = 10^{-19}$, получаем при среднем межионном расстоянии 10^{-3} см подвижность порядка 10^{-9} см / Vсек. При столь малой подвижности возникшему в изоляторе иону требуется очень долгое время, чтобы преодолеть расстояние 10^{-3} см и дойти до соседнего «чужого» иона обратного знака. Гораздо вероятнее, что возникший в изоляторе ион рекомбинирует за это время с тем ионом, от которого он отщепился в процессе ионизации. При подвижности иона порядка 10^{-9} см / Vсек. скорость диффузии иона не может быть достаточной для преодоления расстояния в 10^{-3} см в приемлемый промежуток времени. Можно возразить против такого сопоставления, что в сильных электрических полях на медленную диффузию иона налагается большая компонента скорости в направлении поля, и что это дает ему возможность быстро дойти до соседнего «чужого» иона противоположного знака. Однако даже при напряженности поля 10^4 V / см мы получаем скорость в направлении поля порядка всего лишь $10^{-9} \cdot 10^4 = 10^{-5}$ см / сек., т. е. иону требуется все еще $10^{-3} / 10^{-5} = 100$ сек., чтобы дойти до соседнего «чужого» иона противоположного знака. Чем выше принимается объемная концентрация ионов, т. е. чем меньше среднее междуионное расстояние a, тем меньше становится отношение подвижности v к расстоянию a, т. е. тем неблагоприятнее условия для бимолекулярной рекомбинации. Если же предположить, наоборот, исключительно низкую концентрацию ионов (например, 10^6 ионов в 1 см³, т. е. $a = 10^{-2}$ см), то

отношение v/a возрастает, но чтобы обеспечить преобладание бимолекулярной рекомбинации в этом случае, надо принять настолько высокие абсолютные значения подвижности (10^{-3} см/V сек. и выше), что они не могут быть признаны правдоподобными.

Итак, при электопроводности ниже 10^{-16} фактором, лимитирующим равновесную концентрацию термических ионов, является рекомбинация мономолекулярного характера, а не бимолекулярного.

Это заключение справедливо лишь в отношении органических изоляторов и молекулярных кристаллов. Его не следует распространять и на неорганические изоляторы типа ионных кристаллов, так как у последних, благодаря наличию энергетических зон и существованию туннель-эффектов, имеется возможность быстрого перемещения ионов, не связанного с обычной термической диффузией и не доступного оценке на основании обычных данных о подвижности ионов.

Заметим еще, что вывод о преобладании мономолекулярной рекомбинации в органических изоляторах с проводимостью $<10^{-16}$ получается независимо от значения энергии ионизации B. Этот вывод основан на чисто геометрических соображениях и действителен для любых значений энергии ионизации.

На основании сказанного получается следующая предварительная картина термической ионизации и рекомбинации в изоляторах рассматриваемого типа. Энергия ионизации B имеет у этих изоляторов значения, почти на порядок меньше, чем энергия ионизации тех же молекул в свободном, газообразном состоянии. Вследствие большого расстояния между ионами в этих изоляторах и вследствие малой подвижности и малого коэффициента диффузии ионов вероятность бимолекулярной рекомбинации мала по сравнению с вероятностью «мономолекулярной» рекомбинации противоположно заряженных ионов, образовавшихся из одной и той же молекулы. Поэтому равновесная концентрация ионов определяется формулой (8), без фактора 2 перед выражением kT. Величина $e^{-B/kT}$ имеет вследствие малого значения B сравнительно большое числовое значение (для нафталина $e^{-B/kT} \approx 10^{-12}$). Если, тем не менее, рассматриваемые вещества оказываются изоляторами, а не полупроводниками, то должен существовать какой-то фактор, лимитирующий концентрацию ионов. Так как энергия ионизации неожиданно мала, то она не является фактором, ответственным за низкую концентрацию ионов. Остается принять, что фактором, лимитирующим концентрацию ионов, является большая вероятность мономолекулярной рекомбинации ионов. Если у нафталина энергия активации B^* для процесса ионизации лишь немного превышает энергию ионизации B, то получается, что каждая молекула нафталина переходит (при комнатной температуре) примерно 100 раз в секунду в ионизированное состояние*. Но вследствие большой вероятности мономолекулярной рекомбинации образовавшаяся пара ионов воссоединяется через весьма короткий промежуток времени и образует опять нейтральную молекулу. Таким образом, несмотря на легкость термической ионизации, равновесная концентрация ионов остается весьма низкой. Хотя молекула и ионизируется много раз в секунду, но все же бо́льшую часть времени она проводит в нейтральном состоянии, так как время жизни ионизированного состояния на много порядков меньше времени жизни нейтрального состояния.

Прежде чем обратиться к детальному рассмотрению намеченного выше представления и вытекающих из него следствий, необходимо убедиться, действительно ли низкое значение энергии ионизации, получающееся для монокристаллов нафталина, присуще самому нафталину, а не каким-нибудь легко ионизирующимся посторонним примесям. Кроме того, необходимо убедиться, не участвует ли в интересующих нас феноменах ударная ионизация; в случае наличия последней многие из высказанных выше соображений оказались бы несостоятельными. Возможно также, что в высказанных выше соображениях недостаточно учитывается роль подвижности ионов и зависимости подвижности от температуры.

* Если вычислить число переходов в секунду по $(kT/h)\, e^{-B^*kT}$.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ С НАФТАЛИНОМ, АНТРАЦЕНОМ И ПАРАФИНОМ

Представляется возможным, что измеряемая нами проводимость и низкие значения энергии ионизации B, получаемые из температурной зависимости электропроводимости нафталина (и других твердых органических изоляторов, о которых будет речь ниже), присущи вовсе не самому нафталину, а какой-нибудь легко ионизирующейся примеси. Если это так, то при прохождении тока через монокристалл нафталина должно происходить электролитическое разложение этой примеси; по прохождении достаточно большого количества электричества проводимость кристалла должна либо снизиться, либо в случае возникновения вторичных продуктов электролиза, по крайней мере, измениться. На твердом нафталине такой опыт имел бы мало смысла, так как вследствие малой проводимости количество электричества, могущее пройти через кристалл за экспериментально возможное время, слишком мало. Кроме того, против такого опыта можно было бы возразить, что, может быть, анионы примеси вообще не смещаются в кристалле при электролизе и что ток течет только за счет смещения катионов, например, протонов; так как и в металлических электродах, и в электродах из туши, желатины и т. п. всегда может содержаться достаточно протонов, то анод может возмещать протоны, уходящие к катоду, и, несмотря на прохождение тока, содержание примеси в кристалле будет оставаться неизменным.

Поэтому мы проверили возможность удаления примеси электролизом не на монокристалле нафталина, а на том же нафталине в расплавленном состоянии.

Наиболее длительный опыт был проведен при следующих условиях. Расплав был получен плавлением большого монокристалла. Это обстоятельство существенно, так как у монокристалла можно ожидать большей чистоты, чем у поликристаллического материала (что подтверждается и люминесцентным анализом при намеренном введении некоторых примесей). Расплавление производилось в платиновой чашке, которая служила одновременно и катодом. В качестве анода применялся стержень из спектрально чистого угля. Пропускание тока происходило при 90° С и продолжалось 7 суток. Сила тока составляла $5 \cdot 10^{-7}$А при напряжении 1000 V. Так как при 90° С нафталин довольно быстро испаряется, то вся установка была помещена в герметически закрытый и эвакуированный стеклянный сосуд, стенки которого обогревались снаружи и имели в верхней части температуру несколько выше 90° С.

Несмотря на столь продолжительное пропускание тока, проводимость расплавленного нафталина не претерпела никакого заметного изменения. Если бы проводимость была основана на каких-нибудь чужеродных ионах, то этот результат опыта был бы понятен лишь при предположении, что относительная концентрация примесных ионов превышает 10^{-5}. Столь высокая концентрация примеси уже сама по себе исключительно маловероятна в применявшемся нами особо чистом нафталине. Но еще более уверенно можно отвергнуть эту возможность потому, что при столь высокой концентрации примесных ионов жидкий нафталин должен был бы иметь высокую электропроводность; такая концентрация ионов была бы в 10 000 раз больше относительной концентрации ионов в воде! Фактически же жидкий нафталин имеет при 90° С проводимость порядка 10^{-10}.

Аналогичный опыт мы проводили и на чистом парафине (остальные опыты по электропроводности парафина описаны ниже). Опыт проводился как в установке, применявшейся для нафталина, так и в другой установке, имевшей большие электроды из меди. Температура расплавленного парафина поддерживалась около 60° С. Максимальная продолжительность этих опытов составляла 8 час. Никакого изменения проводимости вследствие прохождения тока не обнаружилось. Если принять в расчет количество электричества, прошедшее через расплавленный парафин, то получается, что проводимость могла бы быть примесной лишь в том случае, если бы относительная

концентрация примеси превышала 10^{-8}. Такая концентрация не совместима с малой электропроводностью жидкого чистого парафина. Но так как парафин трудно получить в той степени чистоты, которая достигается у монокристалла нафталина, то опыту на парафине нельзя придавать такое же решающее значение, как опыту на нафталине.

Наблюдения на расплавленных изоляторах рассматриваемого типа устраняют еще и следующее возражение против представления, изложенного в § 2. Может быть, все-таки энергия ионизации B нафталина имеет гораздо большую величину, чем это получается по наблюдаемой нами температурной зависимости проводимости, но что ввиду особо малой подвижности ионов наибольшая их часть является практически иммобилизованной, и лишь какое-то ограниченное количество ионов, не пропопорциональное концентрации ионов, принимает участие в проводимости. Такая картина представляется, конечно, мало правдоподобной, но все же нельзя заведомо оспаривать предположения, что кристалл имеет (например, благодаря наличию каких-нибудь структурных дефектов) какую-то ограниченную «пропускаемость» для ионов и что, измеряя температурную зависимость проводимости, мы фактически измеряем температурную зависимость этой «пропускаемости». Можно сделать очень веские возражения против такой гипотезы. Но решающим опровержением является поведение расплавленных веществ интересующего нас типа. Если бы существовало такого рода ограничение подвижности ионов в твердом изоляторе, то это ограничение должно было бы отпасть при расплавлении вещества. Следовало бы ожидать, что расплав выявляет гораздо более крутое возрастание проводимости с температурой, чем кристалл, так как мы исходили из предпосылки, что энергия ионизации B фактически гораздо выше, чем мы заключаем из температурной зависимости проводимости. В действительности же у расплавов нафталина, антрацена, парафина и т. д. температурная зависимость проводимости оказывается отнюдь не более крутой, чем у тех же веществ в твердом состоянии [5—8].

Итак, мы приходим к заключению, что, измеряя температурную зависимость проводимости, мы действительно измеряем (температурный) ход термической ионизации самого основного вещества и что энергия ионизации B нафталина в монокристалле равна, действительно, всего лишь 0,7 eV.

Обратимся теперь к вопросу о возможности участия ударной ионизации. Для выяснения этого вопроса мы воспользовались явлением так называемой «электролюминесценции». Как известно, многие неорганические ионные кристаллы «кристаллофосфоры») дают свечение под действием электрического поля большой напряженности [9]. (Это свечение не обусловлено каким-либо предварительным возбуждением люминофора.) Известные до сих пор факты указывают на то, что возбуждение «электролюминесценции» основано на возбуждающем действии ускоренных полем свободных электронов в кристалле [9]. Электролюминесценция аналогична, следовательно, ударной ионизации. Так как и нафталин, и антрацен являются отличными люминофорами, легко возбуждающимися любыми корпускулярными лучами, то при появлении в этих веществах ускоренных полем электронов, способных к ударной ионизации, не могло бы не произойти и ударного возбуждения люминесценции (электролюминесценции). Так как нафталин дает лишь невидимую, ультрафиолетовую люминесценцию, то мы воспользовались для этого опыта антраценом высокой чистоты (любезно предоставленным автору Кларом). Мы провели много опытов в намерении доказать или опровергнуть наличие электролюминесценции у антрацена. Маленький кристалл (лепесток) антрацена помещался в жидкий изолятор (парафиновое масло, CCl_4, бензол и т. п.) между двумя электродами переменного высокого напряжения. Если принять меры, устраняющие наличие пузырьков и возникновение газовых разрядов (действующих, разумеется, возбуждающе на антрацен), то никакой электролюминесценции антрацена не наблюдалось. При этом мы доводили напряженность поля до 240 000 V/см. (при напряжениях выше этого предела происходили пробои). Если бы в полях этой напряженности могла происходить ударная ионизация, то, тем более, должна бы была появиться электролюминесценция. Следовательно, при полях не выше 240 000 V/см ударной ионизации в антрацене не происходит. В § 8 будет описан опыт, свидетельствующий еще более убедительно против участия ударной ионизации в токе, измерявшемся нами на интересующих нас веществах.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ АНТРАЦЕНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И СИЛЫ ПОЛЯ

Наши опыты с антраценом проводились не на больших монокристал лах, а на маленьких лепестках (чешуйках) диаметром в 2—3 мм и тол щиной в несколько сотых миллиметра. Эти лепестки представляли собо кристаллики весьма чистого антрацена, представленного нам Кларо (о способах получения этого антрацена см. книгу Клара [10])

В пределах 20—60° С мы получаем экспоненциальную зависимост электропроводности от температуры *. Вычислив по формуле $e^{-B/k}$ величину энергии ионизации B, получаем $B = 0{,}75$ eV, т. е., так же ка и у нафталина, весьма низкое значение.

В отличие от опытов с нафталином, который применялся в виде больших монокристаллов, опыты с антраценом проводились при гораздо менее благоприятны условиях, так как не имелось гарантии, что в кристалликах (лепестках) антрацен не присутствуют трещины и другие несовершенства. Соответственно этому и воспроизводимость опытов с антраценом была значительно хуже. При температурах выше 50° иногда наблюдалось, по неизвестным причинам, некоторое замедление в повышени проводимости с температурой. Вследствие недостаточно хорошей воспроизводимост опыты не дают возможности ответить на вопрос, оказывается ли величина B незави симой от напряженности поля, как это оказалось у нафталина.

У антрацена мы наблюдали, так же как и у нафталина, резко выражен ный эффект Поуля (повышение проводимости с напряженностью поля) Так, например, у образца, на котором измерялась температурная зависи мость, мы получили (при комнатной температуре)

при	130 000 V/см	проводимость	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$
»	220 000 »	»	$4 \cdot 10^{-13}$
»	400 000 »	»	$5 \cdot 10^{-12}$

Недавно Метте и Пик провели измерения проводимости антрацена в широком диапазоне температур (до 200° С). В их опытах применялись большие монокристалл антрацена. У них получается отличное совпадение температурной зависимости электро проводности с экспоненциальной формулой. Величина B оказывается равной 0,82 eV [при расчете по формуле (1)]. Опыты упомянутых авторов проведены при гораздо бо лее низкой напряженности поля, чем наши опыты (<2000 V/см). Расхождение значе ния B, установленного этими авторами (0,82 eV), и значения, полученного нами (0,75 eV), не настолько велико чтобы можно было вывести заключение о снижении B с повышением напряженности поля. Так как мы применяли несовершенные кристал лы антрацена и промерили лишь небольшой температурный диапазон, то, скорее можно сказать, что это различие значений B не превосходит пределов погрешносте наших измерений**.

По измерениям [11], эффект Поуля начинается у монокристаллов антрацена уж при напряженности поля ≈3000 V/см. Так как наши измерения проводились в гораздо более сильных полях (≈60 000 V/см), то наблюдаемые нами абсолютные значения про водимости превышают, естественно, более чем на один порядок абсолютную прово димость, получаемую экстраполяцией данных Метте и Пика до применявшихся нами низких температур.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИСТИРОЛА

В нашем распоряжении имелось три сорта полистирола различного происхождения (два технических продукта и один лабораторный, из готовленный без применения катализаторов). При относительно малой напряженности поля (8000 V/см) проводимость всех трех образцов была порядка 10^{-19}. При высокой напряженности поля (400 000 V/см) про водимость оказывалась более чем в 1000 раз выше, т. е. порядка 10^{-16} Зависимость проводимости от температуры измерялась нами лишь на одном образце (импортный технический продукт). По экспериментально техническим причинам мы измеряли температурную зависимость про

* При напряженности поля 130 000 V/см.

** Кроме того, значение B по Метте и Пику относится к проводимости в направле нии плоскости расщепляемости, а не к проводимости вертикально к этой плоскости

водимости только при высокой напряженности поля (400 000 V/см). Температурная зависимость проводимости полистирола оказывается еще более пологой, чем у нафталина и антрацена. Величина B получается по нашим измерениям равной всего лишь 0,4 eV.

ОПЫТЫ НА ПАРАФИНЕ. ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ПАРАФИНА, НАФТАЛИНА И АНТРАЦЕНА ПРИ РАСПЛАВЛЕНИИ

Как известно, изучение электропроводности твердого парафина связано с трудностями, так как, во-первых, трудно гарантировать достаточную чистоту образца, и, во-вторых, микрокристаллический характер этого вещества создает дополнительные затруднения. Мы испытывали образцы твердого парафина различного происхождения и различной степени чистоты, причем оказалось, что даже у самых чистых образцов, имевших в полях малой напряженности проводимость не выше 10^{-19}, воспроизводимость электропроводности в сильных полях получалась неудовлетворительной. Но в расплавленном состоянии эти же образцы давали отличную воспроизводимость электропроводности. Это дает основание полагать, что плохая воспроизводимость у наиболее чистого твердого парафина основана не столько на недостаточной чистоте, как на негомогенности, связанной с микрокристаллической структурой вещества. Хотя мы применяли парафин с узким интервалом температуры плавления (51—52° C), все же опыты указывают на возможность присутствия в таком материале примеси гораздо более низкоплавкой компоненты. При повышении температуры до 39—40° C наблюдалось резкое, почти скачкообразное увеличение проводимости, которое, вероятно, можно объяснить расплавлением примесной низкоплавкой компоненты.

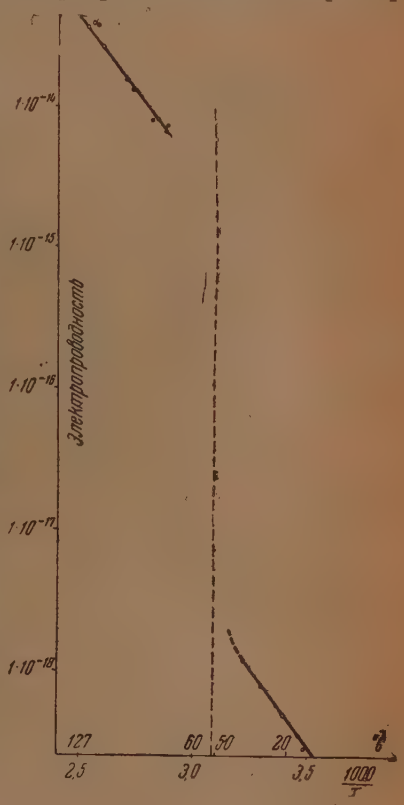


Рис. 6. Зависимость электропроводности твердого и расплавленного чистого парафина от температуры интервал расплавления 51°, —52° C (напряженность поля для твердого парафина — 200 000 V/см для расплавленного — 12 000 V/см)

На рис. 6 изображена температурная зависимость проводимости образца чистого твердого парафина (с интервалом плавления 51—52° C), давшего удовлетворительную воспроизводимость (при напряженности поля — 200 000 V/см). На том же рисунке изображена и температурная зависимость проводимости парафина того же происхождения, но в расплавленном состоянии (при напряженности поля 12 000 V/см). В обоих случаях из выражения $e^{-B/kT}$ вычисляется $B = 0{,}55$ eV. Абсолютная величина проводимости претерпевает при расплавлении этого парафина возрастание более чем в 1000 раз.

Для нашей постановки вопроса наиболее существенно, что и у твердого парафина величина энергии ионизации B получается такого же порядка, как и у других органических изоляторов.

Сопоставим результаты наших наблюдений с прежними результатами, установленными для парафина другими авторами в связи с изучением изоляционно-технических вопросов. Так, Г. А. Жиров [7] установил для парафина, применяемого в технике, зависимость проводимости от температуры в твердом и в расплавленном состоянии. В твердом состоянии получается несколько более крутая зависимость проводимости от температуры, чем у нас, а в расплавленном состоянии получается почти полное совпадение наклона кривой Г. А. Жирова с наклоном нашей кривой. Существенное различие результатов имеется лишь в следующем: у парафина, применявшегося нами, наблюдается при расплавлении резкое, скачкообразное возрастание проводимости на несколько порядков, а у технического парафина, исследованного Г. А. Жировым, это возрастание происходит плавно и приводит к увеличению проводимости не более чем в 10 раз. Очевидно, это различие основано на различии объектов исследования. Действительно, абсолютное значение проводимости парафина в опытах Г. А. Жирова ($\approx 10^{-14}$ при комнатной температуре) свидетельствует о том, что в этом техническом парафине содержались примеси, повышающие проводимость, тогда как мы применяли специально подобранный лабораторный парафин, подвергавшийся очистке и имевший (при комнатной температуре и низкой напряженности поля) проводимость порядка всего лишь 10^{-19}.

Аналогичное различие, зависящее от степени чистоты вещества, наблюдается и у нафталина (а также и у антрацена). Так, еще в 1910 г. Кенигсбергер и Шиллинг [5] проводили опыты на сравнительно нечистом поликристаллическом нафталине и антрацене (о недостаточной чистоте свидетельствует абсолютная величина проводимости, превышающая на несколько порядков проводимость чистых монокристаллов тех же веществ). Они не обнаружили скачка проводимости при расплавлении. Более поздние опыты Рабиновича [6] проведены на более чистом (хотя и поликристаллическом) нафталине и антрацене (о чем свидетельствует тот факт, что найденная Рабиновичем проводимость расплавленного нафталина практически не отличается от величины, установленной нами на нашем чистом нафталине в расплавленном состоянии). Соответственно этому опыты Рабиновича выявляют уже отчетливый скачок проводимости нафталина и антрацена при расплавлении. Наши опыты, проведенные на еще более чистом (и монокристаллическом) нафталине, выявляют еще больший скачок проводимости при расплавлении (этот скачок соответствует фактору $\approx 10^4$). При теоретическом рассмотрении интересующих нас вопросов (в следующем сообщении) мы вернемся и к этому факту.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДРУГИХ АВТОРОВ, КАСАЮЩИЕСЯ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

Акамату и Инокухи [12] исследовали температурную зависимость проводимости виолантрона, изо-виолантрона и пирантрона и получили хорошо воспроизводимые значения проводимости указанных веществ и хорошее совпадение температурного хода проводимости с экспоненциальным законом.

Если пользоваться выражением (1), то величина B оказывается для виолантрона 0,39 eV, для изо-виолантрона 0,375 eV, для пирантрона 0,53 eV.

Если пользоваться выражением с $e^{-B/kT}$, то получается, соответственно, 0,78; 0,75 и 1,06 eV.

Для нас особо существенен тот факт, что и у этих молекулярных кристаллов энергия ионизации B имеет весьма низкие значения, близкие к значениям этой величины у нафталина, антрацена, полистирола и парафина. Нет сомнения, что молекулы тех же веществ в свободном (газообразном) состоянии должны иметь гораздо большую энергию ионизации.

Упомянутые авторы исследовали также и фото-электропроводность этих веществ. Они измерили зависимость внутреннего фотоэффекта от длины волны света и нашли, что пороговая длина волны, при которой появляется фотоэффект, соответствует примерно величине B, вычисленной из выражения $e^{-B/2kT}$. Отсюда авторы выводят заключение, что для рассматриваемых веществ величину энергии B следует вычислять из выражения $e^{-B/2kT}$, а не $e^{-B/kT}$. Однако это заключение не обосновано. Во-первых, имеется чисто экспериментальное несоответствие: из данных, публикуемых авторами, видно, что фотоэффект появляется уже при энергии кванта, меньшей чем величина B, вычисленная из выражения $e^{-B/2kT}$. Во-вторых, у всех исследованных до сих пор полупроводников ни эксперимент, ни теория (принцип Франка-Кондона) не приводит к совпадению пороговой энергии кванта, вычисленной по спектральной зависимости фотоэффекта, с энергией ионизации, полученной из температурной зависимости темновой проводимости. Как известно [4], пороговая энергия кванта превышает обычно раза в два энергию ионизации, получающуюся из температурного хода темновой проводимости. Наконец, не следует упускать из вида и проводимое в § 2 обоснование мономолекулярного типа рекомбинации ионов у высокоизолирующих органических веществ. Если эта аргументация может быть не применима к виолантрону и изо-виолантрону, то она во всяком случае применима к пирантрону, имеющему весьма низкую проводимость ($2{,}5 \cdot 10^{-16}$).

Итак, фотоэлекритические опыты Акамату и Инокухи не только не опровергают применимость выражения $e^{-B/kT}$ для рассматриваемых веществ, но, наоборот, подтверждают ее. Мы можем заключить из опытов этих авторов, что энергия ионизации у виолантрона, изо-виолантрона и пирантрона имеет не (весьма малые сами по себе) значения 0,78; 0,75; 1,06 eV, а еще меньшие значения 0,39; 0,375; 0,54 eV.

НАБЛЮДЕНИЯ ПО ФОТОПРОВОДИМОСТИ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ НАФТАЛИНА И НА АНТРАЦЕНЕ

Эти наблюдения имеют лишь косвенное отношение к основным тезисам данной работы и не дают решающих аргументов в пользу того или иного представления о природе темновой проводимости. Но существенным для целей данной работы нам кажется наблюдение, что фотопроводимость нафталина гораздо меньше зависит от температуры, чем темновая проводимость. Это подтверждает лишний раз, что температурная зависимость темновой проводимости обусловлена в основном увеличением термической генерации ионов с повышением температуры, а не увеличением их подвижности. Кроме того, здесь будут описаны опыты, показывающие отсутствие у нафталина и антрацена ударной ионизации даже при напряженности поля в 800 000 V/см.

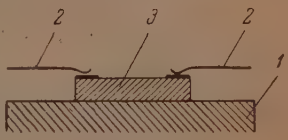


Рис. 7. Расположение образца и электродов при опытах по фотопроводимости нафталина с обычным, фронтальным облучением. *1* — янтарь; *2* — металлические электроды; *3* — образец (выточенный из монокристалла нафталина)

Опыты с нафталином проводились на монокристаллах того же происхождения, что и опыты по темновой проводимости.

Часть опытов проводилась при расположении электродов, изображенном на рис. 7. Для улучшения контакта металлических электродов с кристаллом применялась тушь или капельки воды. Облучение производилось сверху кварцевой ртутной лампой низкого давления, излучающей преимущественно резонансную линию ртути 253,7 mμ. При опытах, описываемых здесь, расстояние от лампы до кристалла составляло 7 см. Для выделения линии 253,7 mμ применялся светофильтр Шотта UG5, дающий в комбинации с этой лампой практически только линию 253,7 mμ. Кроме того, испытывалось и действие длинноволнового ультрафиолета (366 mμ), для чего лампа заменялась лампой типа Осрам HgQs300, излучающей в основном линию 366 mμ. Кристалл находился в атмосфере сухого комнатного воздуха. Все опыты производились при постоянном напряжении в 4000 V на электродах. Для нафталина получились следующие результаты:

1) Облучение линией 366 mμ вообще не дает увеличения тока по сравнению с темновым током *.

2) При облучении линией 253,7 mμ ток увеличивается на 15% по сравнению с темновым током **.

3) Внешний фотоэлектрический эффект на электродах не наблюдался (при облучении линией 253,7 mμ) и, следовательно, не искажал указанных выше данных.

4) Если над кристаллом помещалась непрозрачная пластинка, позволявшая ультрафиолету облучать лишь часть поверхности кристалла между электродами, то оказывалось, что проводимость необлученной части не увеличивалась при облучении прилегающих частей линией 253,7 mμ.

5) При облучении полным светом кварцевой ртутной лампы низкого давления (без светофильтра, поглощающего самую коротковолновую радиацию) увеличение тока составляло 100% темнового тока (за вычетом внешнего фотоэффекта на электродах и фотоэффекта в воздухе). Однако в этом 100% увеличении тока может участвовать и внешний фотоэлектрический эффект самого нафталина, т. е. ток, текущий над поверхностью кристалла за счет электронов, выбитых из кристалла квантами коротковолновой ультрафиолетовой радиации.

Мы испытывали, не возникает ли при облучении полным светом ртутной лампы повышенная проводимость и в необлученных частях кристалла. Для этих опытов применялась установка, изображенная на рис. 8.

* Здесь следует отметить, что темновая проводимость слагалась в данном случае из объемной и поверхностной темновой проводимости. Говоря о темновой проводимости, мы не должны отождествлять ее с проводимостью, о которой говорится в § 1, так как там мы полностью исключали участие поверхностной проводимости и измеряли только действительную объемную проводимость.

** См. предыдущую сноску.

Как видно, здесь ультрафиолетовые лучи вообще не попадали на ту часть кристалла, которая находилась между электродами. Соответственно этому, никакого увеличения тока не возникало, если облучение производилось лишь линией 253,7 mμ. Однако, если светофильтр UG5 отсутствовал, т. е. нижняя часть кристалла облучалась полным светом лампы вплоть до самого коротковолнового ультрафиолета, пропускаемого кварцем, ток увеличивался у некоторых кристаллов при облучении более чем в 10 раз, несмотря на то, что на ту часть кристалла, которая находилась между электродами, вообще не попадало коротковолнового ультрафиолета. (Сквозь кристалл, имевший толщину от 3 до 6 мм, не проникала даже линия 253,7 mμ, а тем более ультрафиолет еще меньшей длины волны.) Было нетрудно установить, что этот эффект основан не на миграции образованных ультрафиолетом ионов сквозь кристалл, а на их миграции по необлученной поверхности кристалла. Действительно, эффект оказывался тем больше, чем большая часть поверхности кристалла облучалась коротковолновым ультрафиолетом. Возникшие на облученной поверхности ионы способны, очевидно, мигрировать по необлученной части поверхности и создавать таким образом фотоэлектрический ток, проходящий не по кратчайшему пути между электродами, а «вокруг» кристалла *.

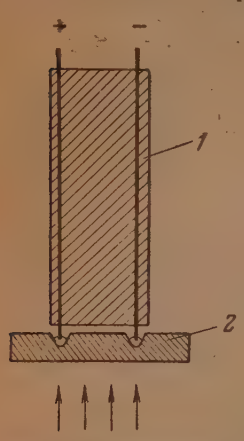


Рис. 8. Расположение образца и электродов для испытания действия облучения на проводимость необлученной части кристалла (нафталина). *1*—янтарный держатель электродов; *2* — образец (выточенный из монокристалла нафталина)

Величина эффекта зависит от состояния и чистоты поверхности. Наибольший эффект получался у наименее тщательно обработанных образцов. Осторожная очистка поверхности особо чистым бензолом снижала эффект. Не удивительно, что этот эффект наблюдается только под действием коротковолновой части ультрафиолета, так как этот ультрафиолет должен вызывать фотохимические изменения. Мигрирующие ионы могут быть здесь долгоживущими продуктами фотохимического разложения, тем более что опыты производились в присутствии воздуха. В связи с этим следует указать на установленное А. Т. Вартаняном [13] влияние присутствия кислорода на фотопроводимость антрацена при облучении длинноволновым ультрафиолетом.

Все фотоэффекты, наблюдавшиеся нами на монокристаллах нафталина, были весьма малы по своей абсолютной величине. Эффекты, наблюдавшиеся А. Т. Вартаняном на антрацене, имеют, судя по опубликованным данным, совсем другой, гораздо больший порядок **. Вероятно, это связано не только с особой чистотой монокристалла нафталина, но и тем, что у монокристалла поверхностные фототоки играют гораздо меньшую роль, чем у поликристаллических веществ. Опыт, изображенный на рис. 8, говорит, во всяком случае, о том, что фототоки по поверхности кристаллов и зерен могут играть существенную роль в наблюдаемом общем фототоке.

Опишем еще один опыт, посвященный вопросу, не существует ли миграция ионов сквозь необлученную часть кристалла в том случае, если поле имеет высокую напряженность. На рис. 9 показано расположение электродов. Нижний электрод представлял собой тонкую сетку (штрихи туши, нанесенные на поверхность кристалла). Облучение производилось снизу, сквозь этот электрод. Толщина кристалла была 0,3 мм. Напряженность поля составляла 60 000 V/см.

---

* Эффект не был основан на миграции ионов в воздухе, окружающем кристалл, эти ионы устранялись посредством металлических экранов (не показанных на рис. 8).

** Высокие значения фотопроводимости нафталина и антрацена, наблюдавшиеся Бейлисом и Ривьером [14], мы здесь не приводим. Как отметил А. Т. Вартанян [13], эти значения обусловлены не внутренним фототоком. Может быть, однако, что большие фототоки, найденные Бейлисом и Ривьером на поликристаллических образцах при $\lambda < 200$ mμ, именно и обусловлены тем «поверхностным фотоэффектом», который мы наблюдали в опыте, изображенном на рис. 8.

Ни при облучении линией 366 mμ, ни при облучении полным светом ртутно-кварцевой лампы низкого давления (линия 253,7 mμ + коротковолновый ультрафиолет) не наблюдалось никакого фототока при этом расположении электродов. Заметим, что линия 366 mμ способна проникать через всю толщу кристалла данной толщины, а линия 253,7 mμ (и, тем более, коротковолновый ультрафиолет) полностью поглощается в нижних слоях кристалла и не доходит до верхнего электрода. Опыт показывает, что и при напряженности поля в 60 000 V/см, не происходит миграции фотоионов сквозь необлученную часть кристалла.

Из наших опытов с антраценом упомянем здесь лишь один опыт, аналогичный только что описанному опыту с нафталином (рис. 9). Толщина кристаллика антрацена составляла лишь $5 \cdot 10^{-3}$ см. Поэтому мы имели возможность повысить напряженность поля до 800 000 V/см. Облучение производилось опять и линией 366 mμ, и линией 253,7 mμ, и полным излучением ртутно-кварцевой лампы низкого давления (линия 253,7mμ коротковолновый ультрафиолет). В отличие от нафталина, антрацен весьма сильно поглощает линию 366 mμ, так что и этот длинноволновый ультрафиолет практически не проникал сквозь кристаллик антрацена (в чем мы убедились в особом опыте). Итак, ни один из применявшихся нами видов ультрафиолета не имел возможность дойти до верхнего электрода. Соответственно этому, мы не получали фототока, несмотря на то, что напряженность поля доводилась до 800 000 V/см *.

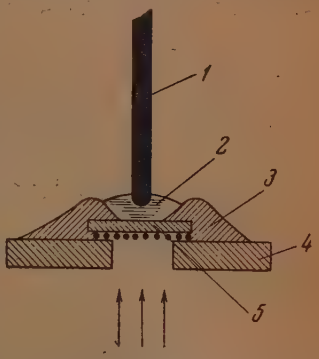


Рис. 9. Расположение образца и электродов при опытах по фотоэффекту в полях высокой напряженности (60 000 —800 000 V/см). *1* — металлический электрод; *2* — ртуть; *3* — парафин; *4* — металлическая пластинка (электрод); *5* — образец (нафталин или антрацен) с сеткой, нанесенной тушью на нижнюю сторону

Лишь при облучении коротковолновым ультрафиолетом и напряженности поля в 800 000 V/см наблюдалось увеличение тока в два раза по сравнению с темновым. Однако и этот эффект не означает, что здесь началась миграция ионов сквозь необлученную часть кристалла. Эффект объясняется просто тем, что при коротковолновом облучении вся нижняя поверхность кристалла становится хорошо проводящей. Это равносильно увеличению эффективной площади нижнего электрода (состоявшего из тонких штрихов туши), а вследствие увеличения площади электрода увеличивается, разумеется, и (темновой) ток сквозь кристалл.

Этот опыт подтверждает, что, несмотря на напряженность поля в 800 000 V/см, в антрацене не происходит ударной ионизации (ср. § 3). Если бы ударная ионизация имела место, то генерация ионов, начавшаяся под действием ультрафиолета в нижней части кристалла, должна бы была быстро распространиться и на верхнюю часть кристалла, что устранило бы объемный заряд, препятствующий прохождению тока, и мы должны бы были наблюдать возникновение фототока.

Как уже отмечалось в начале этого параграфа, мы сравнивали на монокристалле нафталина температурную зависимость фотопроводимости с температурной зависимостью темновой проводимости. При этом применялось то же расположение электродов, которое показано на рис. 2. Облучение проводилось снизу линией 253, 7 mμ. В то время как при комнатной температуре эта линия давала фототок, равный 15% темнового тока, при 60° С фототок вообще не был доступен наблюдению на фоне темнового тока. Это означает, что фотоэффект имеет гораздо более пологую температурную зависимость, чем темновая проводимость.

* Независимо от направления поля.

В связи с фотоэффектом следует упомянуть наблюдения Гемента [15], Мебурга, Лауренса [16] и других авторов, касающиеся увеличения проводимости твердых органических изоляторов при облучении γ-лучами и другими ионизирующими лучами. Здесь, так же как и у оптического фотоэффекта, бросается в глаза весьма пологая зависимость тока, вызванного облучением от температуры. Это объясняется тем, что здесь решающую роль играет температурная зависимость подвижности ионов, а эта последняя, как известно, весьма полога [17]. Далее, бросается в глаза исключительно низкий выход фототока при этих опытах. Вероятность рекомбинации (вероятно мономолекулярного типа) здесь весьма велика.

Поступила 11. II. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Pohl, F. Stöckman, Ann. d. Phys. (6) **6**, 89, 1949.
2. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИИЛ, Москва, 1948.
3. Я. И. Френкель, Phys. Zs. d. Sov. Un., **9**, 158, 1936.
4. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, М.—Л., 1947.
5. J. Koenigsberger, K. Schilling, Ann. d. Phys., **32**, 179, 1910.
6. Rabinovich, Zs. phys. Chem., **119**, 79, 1926.
7. Г. А. Жиров, Конденсаторы, применяемые в радиотехнике, Госэнергоиздат, 1950.
8. В. Т. Ренне. Электрические конденсаторы, Гостехиздат, М.—Л., 1947.
9. G. Destriau, Journ. chim. phys., **34**, 117, 327, 462, 1937; C. R., **208**, 891, 1939; Trans. Farad. Soc., **35**, 227, 1939.
10. E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin, Springer, 1941.
11. H. Mette, H. Pick, Zs. f. Phys., **134**, 566, 1953.
12. H. Akamatu, H. Inokuchi, Journ. Chem. Phys., **18**, 810, 1950; **20**, 1481, 1952.
13. А. Т. Вартанян, ДАН, **71**, 641, 1950.
14. N. S. Bayliss, J. C. Riviere. Nature, **163**, 765, 1949.
15. A. Gemant, Journ. Appl. Phys., **20**, 887, 1949.
16. S. Mayburg, W. L. Lawrence, Journ. Appl. Phys., **23**, 100, 1952.
17. G. L. Pearson, J. Bardeen, Phys. Rev., **75**, 865, 1949.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Л. И. Тарутина

Разветвленность цепи полиэтилена характеризуется в основном числом CH_3 групп и сказывается на физических и механических свойствах продукта. Поэтому количественное определение метильных групп имеет практический интерес. Однако их малое содержание не позволяет использовать для этой цели чисто химические методы анализа.

В настоящей работе предлагается спектральный метод количественного определения содержания метильных групп в полиэтилене. Работа производилась в области первого обертона валентных колебаний CH связи (1,7—1,8 μ).

Использование этой области спектра позволяет работать с простой и удобной аппаратурой. Измерения производились на монохроматоре с дифракционной решеткой 650 штрихов/мм и линейной дисперсией 42 Å/мм. Источником света служила лампочка накаливания, приемником излучения — серносвинцовое фотосопротивление.

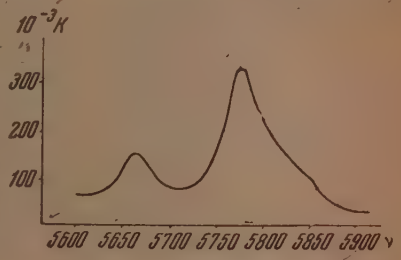


Рис. 1. Спектр поглощения полиэтилена

Расшифровка полученных спектров полиэтилена (рис. 1) была произведена при помощи модельных веществ — нормальных парафиновых углеводородов, которые имеют в своем составе структурные группы, аналогичные входящим в состав полиэтилена, и отличаются друг от друга различным соотношением CH_3 и CH_2 групп.

Рассматривая спектры нормальных углеводородов (рис. 2), можно убедиться, что увеличению длины углеродной цепи соответствует увеличение интенсивности полос поглощения 5670 и 5800 $см^{-1}$, поэтому эти полосы приписываются поглощению CH_2 группами.

Полосы 5870 и 5911 $см^{-1}$ вызваны поглощением метильными группами. Действительно, процентное содержание групп CH_3 по отношению к CH_2 группам в гомологическом ряду нормальных углеводородов уменьшается, соответственно уменьшается и относительная интенсивность этих полос. Подобная расшифровка спектров парафиновых углеводородов приведена в работе [1].

Из сравнения спектров модельных веществ со спектрами полиэтилена следует, что полосы 5668 и 5782 $см^{-1}$ полиэтилена соответствуют колебаниям CH_2 групп. Ввиду малого числа CH_3 групп в полиэтилене соответствующие им полосы поглощения мало интенсивны и полностью перекрыты полосой 5782 $см^{-1}$. Можно заметить, что уже в спектре эйкозана они в значительной мере замаскированы этой полосой. Присутствие метильных групп в полиэтилене лишь искажает контур полосы 5782 $см^{-1}$, вызывая аномально большую асимметрию. В образцах полиэтилена со значительным числом CH_3 групп становится заметной полоса 5854 $см^{-1}$. Разделение наложившихся полос поглощения на отдельные

полосы делает очевидным присутствие полос CH_3 групп. Их частоты смещены по сравнению с частотами колебаний этих же групп в модельных углеводородах и равны 5822 и 5854 $см^{-1}$.

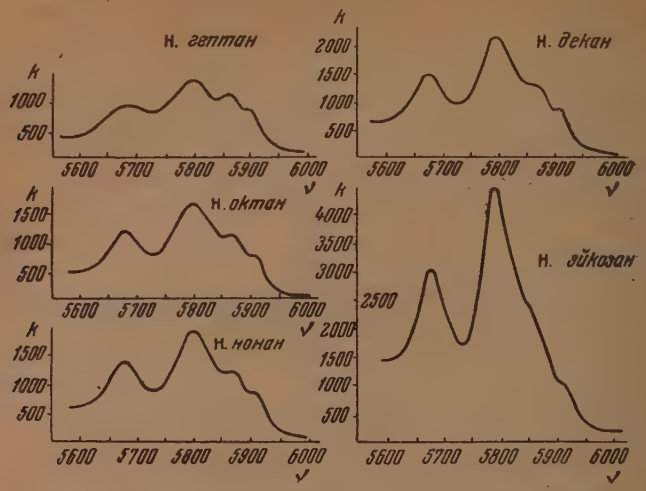


Рис. 2. Спектры поглощения нормальных углеводородов

Установлено, что между отношением числа CH_3 групп к числу CH_2 групп и отношением площадей полос поглощения этих групп в модельных углеводородах существует прямая пропорциональная зависимость. На рис. 3 представлена полученная зависимость для полос 5870 и 5800 $см^{-1}$. Она позволяет судить о постоянстве коэффициента поглощения на одну поглощающую группу как для CH_2, так и для CH_3 групп в различных углеводородах. Так как использованные для градуировочного графика модельные вещества являются жидкостями (спектры эйкозона были получены при температуре плавления вещества), а анализ полиэтилена в расплавленном состоянии связан с трудностями, то было учтено изменение интегральной интенсивности полос поглощения при переходе от твердого состояния полиэтилена к расплавленному, и все сказанное ниже относится к полиэтилену в твердом состоянии.

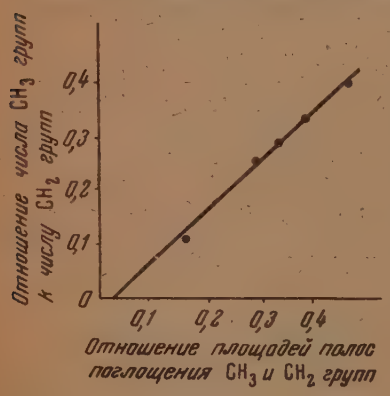


Рис. 3

Контуры простых полос поглощения в инфракрасной области могут быть приближенно описаны формулой [2]

$$k(\nu) = A\frac{1+\alpha(\nu-\nu_0)}{(\nu-\nu_0)^2+b^2}, \qquad (1)$$

где $A = k_0 b^2$, k_0 — интенсивность полосы в максимуме.

Мы также предполагаем, что полосы поглощения CH_2 и CH_3 групп описываются формулами типа (1), причем асимметрией пренебрегаем. Пренебрежение асимметрией не может сказаться на результатах анализа, так как она входит одинаковым образом во всех случаях и при градуировке учитывается. Кроме того, αb мало по сравнению с единицей.

Разделение полос поглощения CH_2 и CH_3 групп в спектре полиэтилена возможно благодаря тому, что длинноволновый участок полосы 5782 см$^{-1}$ в большей своей части свободен от наложения. Это позволяет, пользуясь предположением о симметрии контура, найти полуширину ($2b$ при малой асимметрии практически равно полуширине полосы) и при помощи дисперсионной формулы выделить весь контур полосы CH_2 (рис. 4). Разность между экспериментальным контуром и рассчитанным контуром полосы CH_2 даст поглощение, вызванное группами CH_3, которое, в свою очередь, разделяется на отдельные полосы. Многочисленные измерения показали что полосы 5822 и 5854 см$^{-1}$, выявленные путем разделения, имеют постоянные значения полуширины и положения максимумов для всех исследованных образцов полиэтилена.

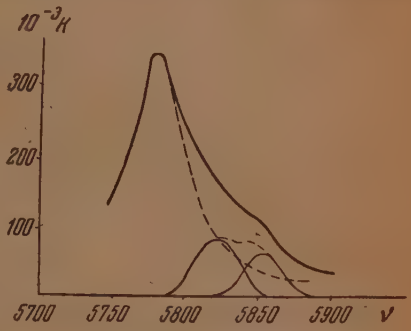


Рис. 4. Полосы поглощения CH_2 и CH_3 групп полиэтилена

Остается постоянным и отношение интенсивности этих полос между собой, как и следовало ожидать, ибо обе полосы вызваны поглощением CH_3 групп. Это постоянство соблюдается также в спектрах парафиновых углеводородов. Для анализа используются полосы 5782, 5822 и 5854 см$^{-1}$. Экспериментальный контур, представляющий результирующую наложения этих полос, можно представить в виде:

$$k(\nu) = k_{0a} f_a(\nu) + k_{0b} f_{bb'}(\nu), \tag{2}$$

где

$$f_a(\nu) = \frac{b_a^2}{(\nu - \nu_{0a})^2 + b_a^2}$$ относится к полосе CH_2 (5782 см$^{-1}$);

$$f_{bb'}(\nu) = \frac{b_b^2}{(\nu - \nu_{0b})^2 + b_b^2} + \beta \frac{b_{b'}^2}{(\nu - \nu_{0b'})^2 b_{b'}^2}$$ относится к полосам CH_3 (5822 и 5854 см$^{-1}$);

$\beta = \frac{k_{0b'}}{k_{0b}}$, k_{0a}, k_{0b}, $k_{0b'}$ — коэффициенты поглощения метиленовой и соответственно метильных полос. Значки a, b, b' означают принадлежность соответственно к полосам CH_2 (5782 см$^{-1}$), CH_3 (5822 см$^{-1}$), CH_3 5854 (см$^{-1}$).

Как видно, функции $f_a(\nu)$, $f_{bb'}(\nu)$ можно легко вычислить, используя постоянные значения полуширин, положения полос и β, полученные из опыта: $b_a = 24$ см$^{-1}$, $b_b = 18$ см$^{-1}$, $b_{b'} = 15$ см$^{-1}$, $\beta = 0{,}66$.

Для нахождения искомого отношения числа CH_3 групп к числу CH_2 групп выразим его через коэффициент поглощения этих групп.

Если q_{0a} и q_{0b} — коэффициенты поглощения полос 5782 и 5822 см$^{-1}$ на одну группу в максимуме поглощения, а n_a и n_b — число поглощающих групп CH_2 и CH_3, то имеет место следующее выражение:

$$\begin{aligned} k_{0a} &= n_a q_{0a}, \\ k_{0b} &= n_b q_{0b}, \end{aligned} \tag{3}$$

отсюда

$$\frac{n_b}{n_a} = \frac{k_{0b}}{k_{0b}} \frac{q_{0a}}{q_{0b}}.$$

Так как площадь полосы является более точной характеристикой поглощения, чем ордината в максимуме, то вместо отношения коэффициентов поглощения q_{0a}/q_{0b} используем отношение площадей s_{0a}/s_{0b}, которое можно получить из графика (рис. 3), тогда (3) преобразуется в

$$\frac{n_b}{n_a} = \frac{k_{0b}}{k_{0a}} \frac{b_b}{b_a} \frac{s_{0a}}{s_{0b}},$$

или

$$\frac{n_b}{n_a} = 0{,}32 \frac{k_{0b}}{k_{0a}}. \qquad (4)$$

Определение отношения n_b/n_a сводится к нахождению k_{0b}/k_{0a}, что связано с разделением полос и является трудоемким процессом, поэтому во избежание разделения при анализе выразим k_{0b} и k_{0a} через экспериментальные ординаты $k(\nu)$. Написав формулу (2) для двух волновых чисел ν_1 и ν_2 и решив полученные уравнения совместно, найдем

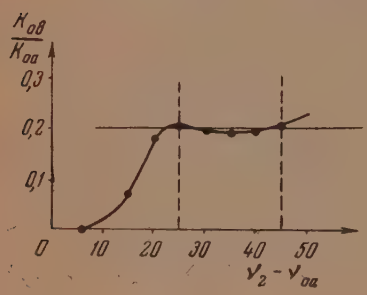


Рис. 5

$$k_{0a} = \frac{k(\nu_1) f_{bb'}(\nu_2) - k(\nu_2) f_{bb'}(\nu_1)}{f_a(\nu_1) f_{bb'}(\nu_2) - f_a(\nu_2) f_{bb'}(\nu_1)},$$

$$k_{0b} = \frac{k(\nu_2) f_a(\nu_1) - k(\nu_1) f_a(\nu_2)}{f_a(\nu_1) f_{bb'}(\nu_2) - f_a(\nu_2) f_{bb'}(\nu_1)},$$

откуда

$$\frac{k_{0b}}{k_{0a}} = \frac{\frac{k(\nu_2)}{k(\nu_1)} f_a(\nu_1) - f_a(\nu_2)}{f_{bb'}(\nu_2) - \frac{k(\nu_2)}{k(\nu_1)} f_{bb'}(\nu_1)}, \qquad (5)$$

где $k(\nu_1)$ и $k(\nu_2)$ — экспериментальные ординаты при частотах ν_1 и ν_2.

Выбор ν_1 и ν_2 определяет точность анализа. Наибольшая точность достигается тогда, когда $\nu_1 = \nu_{0a}$ или $k(\nu_1) = k_{0a}$, т. е. экспериментальная ордината совпадает с максимальным значением поглощения полосы CH_2.

В этом случае $f_{bb'}(\nu_1) \approx 0$ (практически отсутствует поглощение CH_3 групп), а $f_a(\nu_1) = 1$, тогда (5) запишется так:

$$\frac{k_{0b}}{k_{0a}} = \frac{\frac{k(\nu_2)}{k_{0a}} - f_a(\nu_2)}{f_{bb'}(\nu_2)}. \qquad (6)$$

Ординаты $k(\nu_2)$ следует брать в пределах, где интенсивность полосы CH_3 (5822 см$^{-1}$) наибольшая.

Для контроля результатов анализа рекомендуется вычислить несколько значений k_{0b}/k_{0a} при различных $k(\nu_2)$, взятых в области наибольшего поглощения полосы 5822 см$^{-1}$ при закрепленном значении ν_1.

Выбор ν_2 иллюстрируется графиком (рис. 5), где представлены значения k_{0b}/k_{0a} при различных $\nu_2 - \nu_{0a}$, начиная от 5 до 50 см$^{-1}$ через каждые 5 см$^{-1}$. Как видно, рабочая область $\nu_2 - \nu_{0a}$ находится в пределах 25—45 см$^{-1}$, что совпадает с максимальным поглощением полосы CH_3.

Итак, количественное определение CH_3 групп сводится к определению отношения k_{0b}/k_{0a} по формуле (6), которое, будучи умноженным на постоянную, даст отношение n_b/n_a.

По данным изложенного выше метода в полиэтилене, в среднем, на 20 CH_2 групп находится 1 группа CH_3.

Точность метода, которая оценивалась по воспроизводимости результатов и разбросу значений k_{0b}/k_{0a} при различных ν_2, в рабочей области равна 5%.

Приношу глубокую благодарность проф. В. М. Чулановскому за повседневное руководство настоящей работой.

ВЫВОДЫ

1. Разработан спектральный метод количественного определения отношения числа CH_3 групп к числу CH_2 групп в полиэтилене.

2. Показана возможность использования для этой цели первого обертона валентных CH колебаний.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова
Институт полимеризационных пластмасс

Поступила 18. I. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. U. L. Ziddel a. C. Kasper, Journ. Res. N. B. S., 11, 599, 1933.
2. В. М. Чулановский, М. П. Бургова, А. Н. Миронова, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, 406, 1950.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСПАДА ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Ф. М. Перельман и А. Я. Зворыкин

Увеличение скорости реакции, вызываемое катализатором, обычно связано со снижением энергии активации реакции.

Изменение энергии активации в зависимости от состава сложного катализатора исследовалось лишь в небольшом числе работ.

А. Ф. Капустинским и Б. А. Шмелевым [1] изучена скорость реакции распада перекиси водорода на бинарных металлических сплавах различного типа, образующих эвтектику или непрерывный ряд твердых растворов. Ими найдено, что существует некоторый параллелизм между диаграммами состав — свойство, когда в одном случае в качестве свойства откладывается температура плавления, а в другом — энергия активации. Для металлических систем с эвтектикой эвтектической точке отвечает максимум энергии активации. Для систем с твердыми растворами энергия активации изменяется по непрерывной кривой без максимума или минимума.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию подвергалась реакция разложения гипохлорита натрия при различных pH при 25 и 84° С в присутствии бинарных катализаторов из гидроокисей кобальта и никеля. В предыдущих исследованиях нами было установлено, что эти гидроокиси производят взаимно дезактивирующее действие, и их каталитическая активность изменяется с составом по кривой с минимумом [2, 3].

Гидроокиси получались непосредственно перед реакцией в реакционном сосуде, помещаемом в водяной термостат, температура которого регулировалась с точностью $\pm 0{,}2°$. В результате взаимодействия с гипохлоритом натрия в щелочной среде кобальт и никель выделялись в осадок в виде окисленных гидроокислов аморфной структуры. Анализ свежеосажденных гидроокислов дал соотношение атомов активного кислорода к атомам кобальта и никеля, близкое к единице, т. е. можно полагать, что в условиях опыта образуются четырехвалентные соединения кобальта и никеля.

В опытах при 25° в реакционный сосуд вводилось 25 мл раствора гипохлорита натрия и 5 мл 0,1 *М* смеси растворов сульфатов обоих металлов. При 84° вводилось 50 мл гипохлорита и 10 мл сульфатов металлов. В ходе реакции растворы равномерно размешивались с постоянной скоростью качаний (при 25°) или вращения мешалки (при 84°). По истечении определенных промежутков времени опыт прекращался, и быстро отбиралась проба раствора, в которой иодометрическим титрованием определялась концентрация активного хлора.

Константа скорости реакции (k) подсчитывалась по формуле для реакций первого порядка:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{m_0}{m_t},$$

где t — время в минутах, а m_0 и m_t — количество активного хлора в растворе в начале опыта и к моменту времени t. Реакция разложения гипохлорита натрия в присутствии катализаторов весьма сложна, и ее механизм пока не установлен. Вместе с тем найдено, что при малых количествах катализатора и при сравнительно низких концентрациях гипохлорита она может быть выражена кинетически при помощи уравнения первого порядка.

В настоящей работе константа дана средняя из нескольких (не менее трех) определений. О степени ее постоянства можно судить на основе следующего примера. Для смешанного катализатора с соотношением Co : Ni = 40 : 60 при 25° значения k были соответственно равны: за 15 мин. от начала реакции — 0,01548; за 30 мин.—0,01311; за 60 мин.—0,01416.

Всего было изучено шесть образцов катализаторов при соотношении Co : Ni, равном 100 : 0; 80 : 20; 60 : 40; 40 : 60; 20 : 80; 0 : 100 и два образца гипохлорита: 1) концентрация активного хлора 4%; едкого натра — 1%; 2) концентрация активного хлора (Cl_a) 4%; едкого натра 2%.

Гипохлорит натрия указанного состава готовился следующим способом. Раствор едкого натра, охлажденный до +5° и поддерживаемый при температуре +10°, насыщался газообразным хлором до желаемой концентрации; концентрации активного хлора и щелочи определялись через каждые 30 мин. в ходе процесса, причем перед титрованием щелочи гипохлорит разлагался кипячением с пергидролем.

Состав катализатора Co : Ni	Состав гипохлорита		k_1	k_2	q
	Cl_a	NaOH			
100 : 0	4	2	0,0177	0,91	14070
100 : 0	4	1	0,0225	1,49	14970
80 : 20	4	2	0,0129	1,08	15810
80 : 20	4	1	0,0186	1,58	15860
60 : 40	4	2	0,0113	0,97	15900
60 : 40	4	1	0,0166	1,43	15920
40 : 60	4	2	0,0109	0,99	16100
40 : 60	4	1	0,0142	1,40	16420
20 : 80	4	2	0,0076	0,75	16400
20 : 80	4	1	0,0102	1,10	16710
0 : 100	4	2	0,0082	0,72	15980
0 : 100	4	1	0,0098	1,10	16860

Изменения константы скорости реакции с температурой послужили основой для расчета энергии активации. Они сведены в таблице в зависимости от щелочности гипохлорита и состава катализатора.

Из таблицы следует, что по мере уменьшения активности катализатора теплота активации повышается. Но изменение теплоты активации (как и каталитической активности) с составом катализатора не отвечает линейной функции. Отклонение от аддитивности наблюдается для обоих составов гипохлорита натрия.

Что касается абсолютной величины энергии активации, то она ниже для более щелочного гипохлорита и для индивидуальной гидроокиси кобальта, но сравнительно мало меняется при разложении на смешанных кобальто-никелевых гидроокислах различного состава.

Так, для гидроокиси кобальта и гипохлорита натрия с 2 и 1% NaOH и для гидроокиси никеля в тех же двух растворах гипохлорита, различие между теплотой активации в обоих случаях равно 2000 кал.

В то же время для смешанных катализаторов различного состава энергия активации более щелочного и менее щелочного гипохлорита изменяется максимально в пределах от 15 810 до 16 710, т. е. на 900 кал, а во многих случаях не более чем на 100 кал.

Было интересно выяснить величину энергии активации при разложении гипохлорита натрия указанного состава в отсутствие катализаторов. С этой целью каждый из изученных нами растворов выдерживался в течение определенного времени при 85° и при комнатной температуре (20—23°), и измерялось количество разложившегося гипохлорита. Опыты при 85° проводились при постоянном помешивании. Опыты при комнатной температуре проводились без помешивания. Сосуды с гипохлоритом в опытах при 25° хранились в темном месте.

Были получены следующие результаты:

1) Раствор гипохлорита натрия с содержанием 3,91% активного хлора и 2,01% NaOH. После равномерного перемешивания при 85° в закрытом сосуде в течение 7,5 час. концентрация активного хлора снизилась до 3,28%. Разложилось, следовательно, 16,11% NaOCl; отсюда $k = 0{,}00039$.

2) Раствор гипохлорита той же щелочности, в количестве 68 мл, с исходной концентрацией активного хлора 3,84% был оставлен в мерном цилиндре, прикрытом ватой и бумагой, в темном месте на 87 суток 20 час. По истечении этого времени объем

раствора в цилиндре уменьшился до 73 мл, а концентрация активного хлора составляла 4,04%. Следовательно, всего разложилось 2,53% гипохлорита, а константа скорости разложения $k_1=0{,}202\cdot10^{-6}$.

3) Раствор гипохлорита натрия с содержанием Cl_a 4,01% и NaOH 1% равномерно перемешивался в закрытом сосуде при 85° в течение 6 час. К этому времени концентрация Cl_a понизилась в нем до 3,62%. Разложилось 9,73% гипохлорита, с константой скорости распада $k_2=0{,}28\cdot10^{-3}$.

4) Раствор гипохлорита той же щелочности в количестве 68 мл, с концентрацией Cl_a 3,78%, был оставлен в мерном цилиндре в тех же условиях, что и в опыте 2, на 87 суток 19 час. За это время объем раствора уменьшился до 63 мл, а концентрация активного хлора стала равной 3,97%. Разложилось, следовательно, 2,70%, с константой скорости $k_1=0{,}21\cdot10^{-6}$.

Если рассчитать энергию активации, то получим, что для более щелочного гипохлорита она равна 25 110 кал, а для менее щелочного 23 890 кал. Таким образом, энергия активации для менее щелочного гипохлорита несколько ниже и в обоих случаях значительно выше, чем при каталитическом распаде.

ВЫВОДЫ

1. Определена скорость каталитического распада двух образцов гипохлорита натрия (I — с 2% щелочности; II — с 1% щелочности) при 25° и 84° и вычислены энергии активации этой реакции в отсутствие катализаторов и в присутствии гидроокиси кобальта, гидроокиси никеля и ряда смешанных кобальто-никелевых гидроокисей.

2. Найдено, что каталитическая активность гидроокиси кобальта в данной реакции значительно превышает каталитическую активность гидроокиси никеля. Так, при 25°, при прочих равных условиях, константа скорости распада гипохлорита на гидроокиси кобальта равна 0,0177 (для образца I) и 0,0225 (для образца II); в случае гидроокиси же никеля обе константы соответственно равны 0,0082 и 0,0098. Смешанные гидроокиси кобальта и никеля, при различных соотношениях компонентов обладают каталитической активностью, близкой к аддитивным значениям.

3. Все рассмотренные катализаторы резко снижают энергию активации. При распаде гипохлорита натрия в отсутствие катализаторов, она равна 25 110 кал. (для образца I) и 23 890 кал. (для образца II). При каталитическом распаде имеем соответственно 14 070 кал. и 14 970 кал. для гидроокиси кобальта, 15 980 кал. и 16 860 кал. для гидроокиси никеля и промежуточные значения для смешанных гидроокисей.

4. Таким образом, каталитический распад гипохлорита натрия несомненно связан с резким падением энергии активации. Точно так же более активный катализатор понижает энергию активации в бо́льшей степени, чем катализатор менее активный.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Москва

Поступила
15.III.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и Б. А. Шмелев, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 617, 1940.
2. Ф. М. Перельман, Сб. Проблемы кинетики и катализа, № 5, 145, 1948, Изд-во АН СССР.
3. А. Я. Зворыкин и Ф. М. Перельман, Журн. физ. химии, 20, 1095, 1946.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

А. Е. Луцкий

При постоянных термодинамических условиях (p, T) свойства неизменяющихся во времени макротел являются функцией размера, формы, массы, поляризуемости, заряда, дипольного момента и других свойств, составляющих тело микрочастиц: атомов, ионов, молекул, их комплексов. Зависимость какого-либо свойства макротела (y) от свойств микрочастиц (x) может быть представлена в виде произведения соответствующих функций:

$$y_{p,T} = \prod_i f_i(x_i). \tag{1}$$

Эти функции предположительно могут быть выражены в виде степенной зависимости:

$$f_i(x_i) = \text{const}\, x_i^{\pm n_i},$$

когда x_i — величина, характеризующая форму, размер, массу или поляризуемость частиц, и

$$f_i(x_i) = A_i + \text{const}\, x_i^{\pm n_i},$$

когда x_i — дипольный момент или величина, характеризующая заряд. В последнем случае постоянная A_i должна быть равна значению y у соответствующего тела, лишенного этих свойств микрочастиц.

Значение и знак n_i для разных x_i и разных $y_{p,T}$ могут быть установлены по характеру изменения данного свойства макротела в рядах соединений, микрочастицы которых отличались бы только одним из x_i. В этом случае

$$y_{p,T,x_k} = \text{const}\, f_a(x_a) = \text{const}\, x_a^{\pm n_a} \tag{2}$$

или

$$y_{p,T,x_k} = \text{const}\, f_a(x_a) = A_a + \text{const}\, x_a^{\pm n_a} \tag{3}$$

(где k — все i, кроме a). Когда известно n_a для одних из x_a формулы (2), значение и знак других n_a могут быть установлены по характеру изменения y в рядах соединений, члены которых различаются несколькими свойствами микрочастиц. В этом случае можно рассматривать изменение не самого y, а значения приведенного свойства, например:

$$\left(\frac{y}{x_a^{\pm n_a}}\right)_{p,T,x_k} = \text{const}\, x_b^{\pm n_b}, \tag{4}$$

где k — все i, кроме a и b.

Применим указанный метод к поверхностному натяжению жидкостей.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

К нормальным жидкостям относятся жидкости, микрочастицей которых является молекула. В табл. 1 приведены ряды соединений, молекулы которых различаются исключительно или главным образом массой (m) или дипольным моментом (μ), или формой (ϕ). Этими рядами можно воспользоваться для установления значения и знака n_a для первых двух свойств и характера изменения y с изменением формы молекул. По изменению значения соответствующего приведенного свойства в рядах гомоизологов первого и второго типов, где члены ряда различаются главным

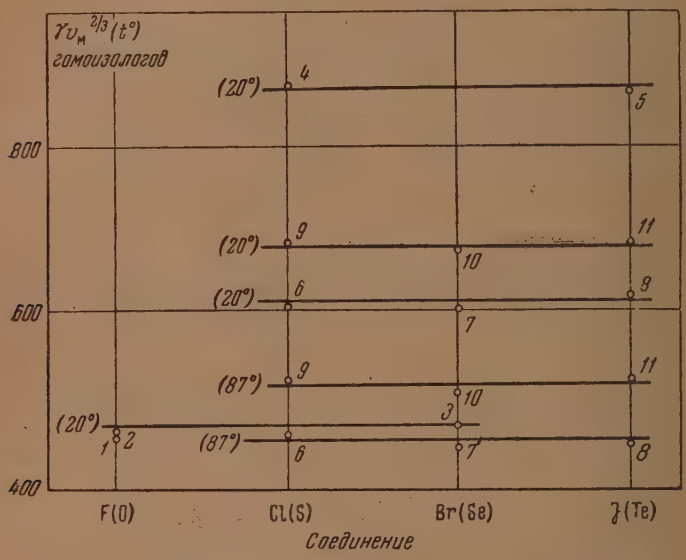


Рис. 1. *1* — $(н\text{-}C_3H_7)_2O$; *2* — $н\text{-}C_4H_9OC_2H_5$; *3* — $(C_2H_5)_2Se$; *4* — $(н\text{-}C_5H_{11})_2S$; *5* — $(н\text{-}C_4H_9)_2Te$; *6* — $н\text{-}C_6H_{13}Cl$; *7* — $н\text{-}C_5H_{11}Br$; *8* — $н\text{-}C_4H_9J$; *9* — $н\text{-}C_7H_{15}$ *10* — $н\text{-}C_6H_{13}Br$; *11* — $н\text{-}C_5H_{11}J$

образом массой и размером (v_M) или размером и поляризуемостью (α) молекул (табл. 1), можно определить n_a в случае, когда x_a — размер или поляризуемость молекул.

Соединения с разным изотопным составом молекул при одинаковой температуре обладают одинаковым значением поверхностного натяжения (γ). Это следует из данных для γ тяжелой и обычной воды [3], перекиси водорода и перекиси дейтерия [4]. Очевидно, если масса молекул и оказывает влияние на поверхностное натяжение, то суммарно оно столь незначительно, что в первом приближении им можно пренебречь и считать, что для γ $n_a = 0$, когда $x_a = m$ и

$$(\gamma)_{p,\,T,\,\mu,\,\alpha,\,v_M,\,\Phi} = \text{const}. \qquad (5)$$

Это, казалось бы, противоречит тому, что в некоторых теоретических или полуэмпирических формулах для γ масса входит явно в виде молекулярного веса. Однако в этих формулах фигурируют и другие величины, в свою очередь зависящие от массы молекул, и при подстановке соответствующих выражений для них значение массы в формуле исчезает. Это имеет место, например, после подстановки $d = mn'$ (где d — плот

Таблица 1

Ряд соединений	Соединение	Масса $m \cdot 10^{23}$ г	Размер [1] $v_M \cdot 10^{24}$ см³	Электронная поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24}$ см³	Дипольный момент [2] $\mu \cdot 10^{18}$	Форма
С разным изотопным составом молекул	H_2O	2,99	18,79	1,47; 1,46	1,76 (б) 1,86 (д)	Треугольная
	D_2O	3,32	18,79	1,45; 1,44	1,78; 1,87	»
	NH_3	2,82	21,84	—	1,46	Пирамидальная
	ND_3	3,33	21,84	—	1,49	То же
Изопериодических	н-C_4H_{10}	9,64	67,88	8,19	0	Нитевидная
	$C_2H_5OCH_3$	10,00	62,80	7,01	1,2	
	н-$C_3H_7NH_2$	9,74	65,85	7,69	1,39	Почти нитевидная
	н-C_3H_7OH	10,00	62,80	6,98	1,76	То же
	н-C_3H_7F	10,23	57,48	6,26	1,9	»
	C_2H_5CHO	9,57	57,73	6,35	2,4	»
	CH_3COCH_3	9,57	57,73	6,35	2,76	»
	C_2H_5CN	9,08	58,50	6,22	3,66	»
С разной формой молекул	н-C_6H_{14}	14,29	97,22	11,78	0	Нитевидная
	i-C_6H_{14}	14,29	97,22	11,51	0	Изоцепь
	$C_2H_5C(CH_3)_2CH_3$	14,29	97,22	11,83	0	Тетраэдрическая
	Цикло-C_6H_{12}	13,96	88,02	10,96	0	Циклическая
Гомоизологов I типа	н-C_3H_7J	28,22	83,97	11,48	1,92	Нитевидная
	н-C_4H_9Br	22,74	89,00	11,19	1,95	»
	н-$C_5H_{11}Cl$	17,68	99,21	11,97	~1,92	»
	н-$C_6H_{13}F$	17,26	101,49	~11,85	~1,9	»
Гомоизологов II типа	н-$C_5H_{11}J$	32,87	113,31	15,13	~1,9	»
	н-$C_8H_{17}Br$	32,05	147,68	18,56	~1,9	»
	н-$C_{11}H_{23}Cl$	31,66	187,23	22,94	~1,9	»

ность, n' — число молекул в единице объема) в формулы Этвеша или Теланга [5].

Независимость γ от m позволяет по изменению его значения в гомоизологических рядах первого типа определить n_a для случая, когда x_a в (2) представляет размер молекулы. Как оказалось (рис. 1), n_a в этом случае независимо от температуры равно $-{}^2/_3$, т. е.

$$(\gamma)_{p,T,\psi,\alpha,\phi} = \text{const}\, V_M \quad \text{или} \quad (\gamma v_M^{2/3})_{p,T,\psi,\alpha,\phi} = \text{const}. \qquad (6)$$

К зависимости (6) приводит и формула Этвеша и различные ее варианты [6], поскольку у рассматриваемого типа тел $T_{кр}$ (и ΔH испарения) имеет почти то же значение, а молярный объем пропорционален размеру молекул [7]. Из других вариантов формулы Этвеша [8] зависимость (6) может быть получена, если предположить, что при постоянстве термодинамических условий и прочих (кроме размера) свойств молекул, поверхностная энергия или характеристическая температура остается неизменной. Некоторые теории жидкости при условии хотя бы приближенного равенства размера дырки размеру молекулы также приводят к (6) [9]. Повидимому, размер молекул оказывает на γ влияние главным образом через число молекул на единице поверхности, обратно пропорциональное $v_M^{2/3}$ [7].

Значение приведенного свойства ($\gamma v_M^{2/3}$) членов ряда гомоизологов второго типа линейно растет с ростом электронной поляризуемости (моляр-

ной рефракции MR_D) молекул (рис. 2) при n_a, равном 0,9—1,0, т. е.

$$(\gamma v_M^{2/3})_{p,\,T,\,\mu,\,\phi} = \mathrm{const}\,(MR_D). \qquad (7)$$

При этом значение const в (7) в различных рядах гомоизологов того же типа не зависит от длины углеводородной цепи. Именно противоположным влиянием роста поляризуемости и размера молекул объясняется то, что у рассматриваемых соединений при одинаковой температуре значение γ почти идентично.

Поверхностное натяжение неоднократно связывалось с поляризуемостью молекул непосредственно (пропорционально α [10]) или через u_0 — потенциальную энергию взаимодействия двух молекул в равновесном положении, в свою очередь, пропорциональную у неполярных соединений α^2 или $\alpha^{3/2}$ [11]. Однако даже для простейших соединений, состоящих из двухатомных молекул с одинаковыми атомами, значения полной поверхностной энергии, рассчитанные из экспериментальных данных по формуле $u = \gamma - T(\partial\gamma/\partial T)_p$ и полученные из статистических соображе-

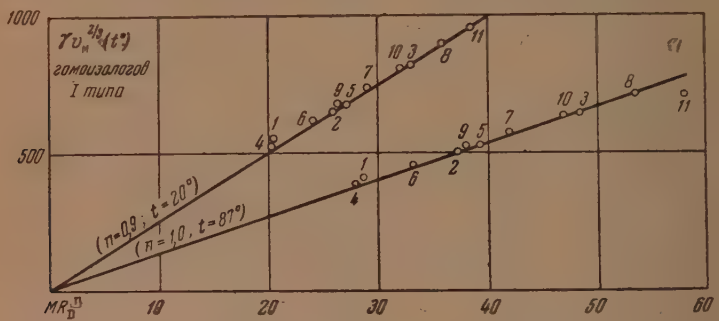


Рис. 2. *1* — н-C_3H_7J; *2* — н-$C_6H_{13}Br$; *3* — н-$C_9H_{19}Cl$; *4* — н-C_4H_9Br; *5* — н-$C_7H_{15}Cl$; *6* — н-C_4H_9J; *7* — н-$C_7H_{15}Br$; *8* — н-$C_{10}H_{21}Cl$; *9* — н-$C_5H_{11}J$; *10* — н-$C_8H_{17}Br$; *11* — н-$C_{11}H_{23}Cl$

ний с учетом зависимости Лондона для u_0, заметно отклоняются друг от друга [12]. Зависимость (7), возможно, связана с тем, что предпочтительная ориентация анизодиаметричных молекул на поверхности, особенно у полярных молекул, может привести к уменьшению эффекта дисперсионных сил; тогда с ростом температуры следует ожидать увеличения абсолютного значения n_α, что, повидимому, действительно имеет место в рассматриваемых рядах.

Данные для соединений с различной формой молекул свидетельствуют о наличии определенных, не зависящих от природы функциональной группы закономерностей относительного изменения значения γ с изменением формы молекул, а именно (при 20°):

$$\gamma_{\text{изоцепи}} = (0{,}93 \pm 0{,}02)\,\gamma_{\text{нитевидной}};$$

$$\gamma_{\text{тетраэдрической}} = (0{,}87 \pm 0{,}03)\,\gamma_{\text{нитевидной}}; \qquad (8)$$

$$\gamma_{\text{циклической}} = (1{,}31 \pm 0{,}03)\,\gamma_{\text{нитевидной}},$$

т. е. тетраэдрическая или близкая к ней форма молекул вызывает заметное уменьшение, а циклическая, наоборот, резкое увеличение γ сравнительно с нитевидной формой молекул.

В рядах изопериодических соединений члены ряда хотя и незначительно, но все же различаются также и массой, поляризуемостью и

размером молекул. Поскольку γ от m не зависит, а рост α оказывает на γ противоположное, чем рост v_M, влияние, следует ожидать закономерной связи между значениями γ членов этих рядов и размером дипольного момента их молекул. Из рис. 3 и 4 (при составлении рис. 4 были использованы и данные табл. 2) видно, что γ в этих рядах в основ-

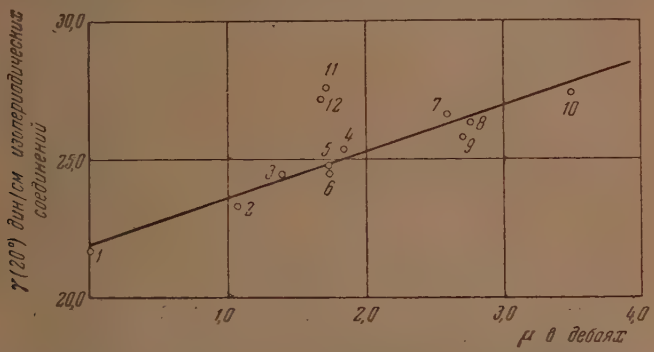


Рис. 3. 1 — н-C_8H_{18}; 2 — н-$C_6H_{13}OCH_3$; 3 — н-$C_7H_{15}NH_2$; 4—н-$CH_3COOC_4H_9$; 5—н-$C_2H_5COOC_3H_7$-6—н-$C_3H_7COOC_2H_5$; 7 — н-$C_5H_{11}COCH_3$; 8 — н-$C_4H_9COC_2H_5$; 9 — (н-$C_3H_7)_2CO$; 10 — н-$C_6H_{13}CN$; 11 — н-$C_5H_{11}COOH$; 12 — н-$C_7H_{15}OH$

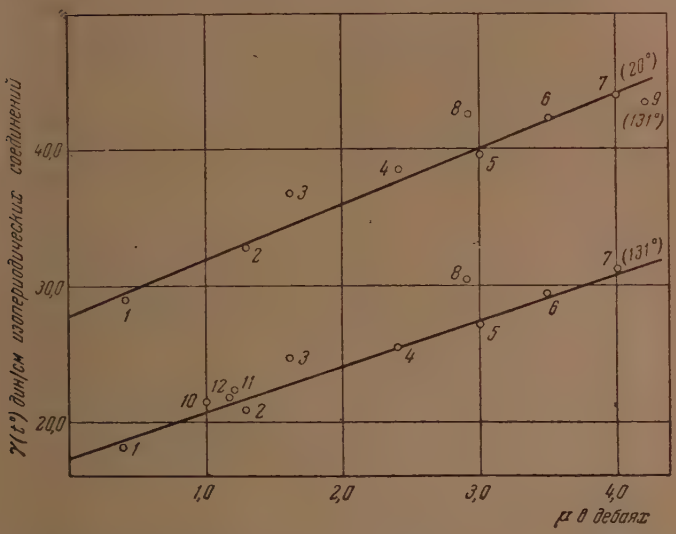


Рис. 4. 1 — н-$C_6H_5C_3H_5$; 2 — $C_6H_5OC_2H_5$; 3 — $C_6H_5N(CH_3)_2$; 4—н-$C_6H_4(OH)OCH_3$; 5—$C_6H_5COCH_3$; 6 — $C_6H_5CH_2CN$; 7 — $C_6H_5NO_2$; 8 — $C_6H_4(OH)CHO$-*o*; 9—$C_6H_4(OH)CHO$-*p*; 10—$C_6H_4(OCH_3)CH_3$-*o*; 11 — $C_6H_4(OCH_3)CH_3$-*m*; 12 — $C_6H_4(OCH_3)CH_3$-*p*

ном линейно растет с ростом μ [13], подчиняясь зависимости (3) с $n_a = 1$ и A_a, равным значению $y_{p,T}$ у углеводорода — члена ряда с $\mu = 0$. Очевидно:

$$(\gamma)_{p,\,T,\,\Phi,\,v_M,\,\alpha} = (\gamma)_{p,\,T,\,\Phi,\,v_M,\,\alpha,\,\mu=0} + \text{const}\,\mu. \qquad (9)$$

При этом с ростом как длины углеводородной цепи членов ряда, так и температуры наклон прямой уменьшается, что находится в согласии

с ослаблением ориентации полярных групп с ростом длины углеводородной цепи [14] и кинетической энергии молекул [15].

Установленные зависимости позволяют объяснить характер изменения γ в рядах соединений, заметно отличающихся несколькими свойствами молекул. Так, изменение γ в гомологических рядах, где члены

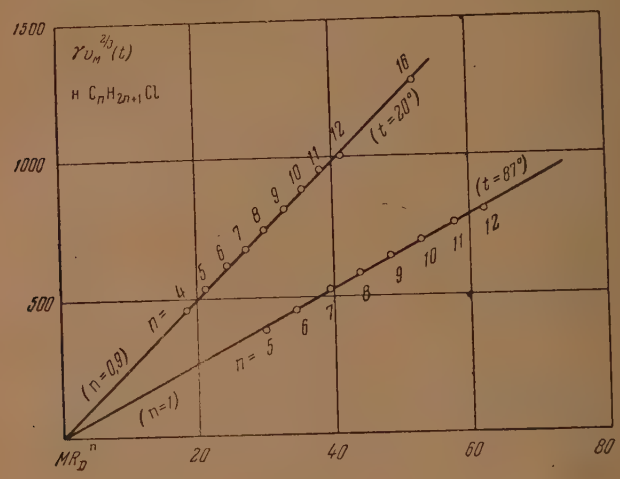


Рис. 5

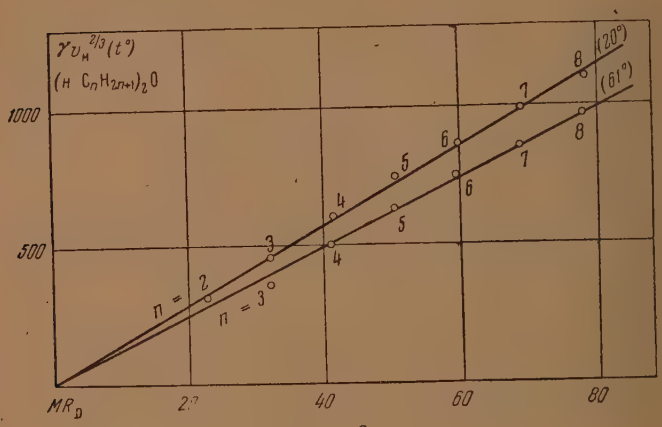


Рис. 6

ряда, начиная с 3-го или 4-го, существенно различаются массой, разм ром и поляризуемостью молекул, подчиняется зависимости:

$$(\gamma v_M^{2/3})_{p,\,T,\,\Phi,\,\mu} = \mathrm{const}\,(MR_D)^{n_\alpha}. \qquad (1$$

При этом n_α (при 20°) у неполярных и слабо полярных соединен колеблется в согласии с (7) между 0,9—1,0 (рис. 5—6). Однако р полярности и асимметрии молекул вызывает все большее снижение У сложных эфиров, ассоциированных кислот и спиртов при этой тем ратуре $n_\alpha = 0{,}8$, а у нитрилов (рис. 7) близко к 0,7. В гомологическ рядах полярных соединений с несколькими функциональными групп (ангидридов кислот, полных эфиров глицерина или малоновой кислоты [1

n_α при 20° близко уже к 0,5. Очевидно, как указывалось выше, влияние роста дисперсионных сил на γ с ростом длины углеводородной цепи зависит от характера и прочности ориентации молекул на поверхности жидкости и отсюда от формы и полярности молекул. С ростом темпера-

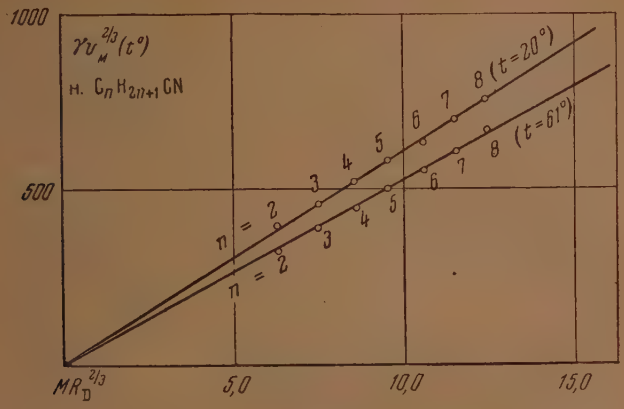


Рис. 7

туры, когда роль ориентации несколько снижается и увеличиваются возможности свободного вращения, влияние поляризуемости на γ также несколько возрастает, и значение n_α, как правило, растет.

Соотношение (10) объясняет характер зависимости γ в гомологических рядах от числа атомов углерода в нормальной углеводородной цепи — n. Из предполагаемой независимости поверхностной энергии U от длины углеводородной цепи и снижения абсолютного значения $(\partial\gamma/\partial T)_p$ с ростом n [17] следует, что значение γ должно в гомологических рядах расти с увеличением длины углеводородной цепи. Однако имеются и гомологические ряды, в которых γ снижается с ростом n [18]. Действительно, для двух соседних членов гомологического ряда при одинаковых p и T, согласно (10):

$$\frac{\gamma_{(n+1)}}{\gamma_{(n)}}=\left[\frac{v_{M\,(n)}}{v_{M\,(n+1)}}\right]^{2/3}\left[\frac{MR_{D\,(n+1)}}{MR_{D\,(n)}}\right]^{n_\alpha}.$$

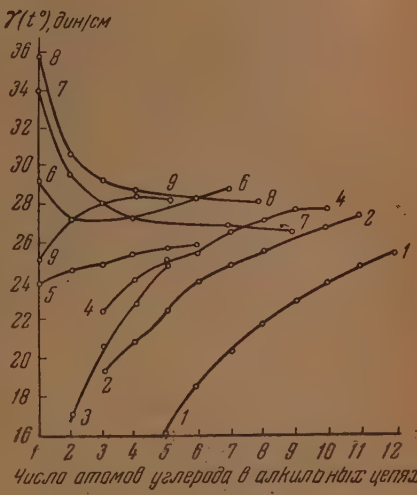


Рис. 8. Гомологические ряды: *1*—н-C_nH_{2n+2} (20°); *2*—н-$C_nH_{2n+1}Cl$ (41°); *3*—(н-$C_nH_{2n+1})_2O$ (20°); *4*—н-$C_nH_{2n+1}Br$(41—42°); *5*—н-$C_nH_{2n+1}COCH_3$ (20°); *6* — н-$C_nH_{2n+1}CN$ (20°); *7*— $C_3H_5(OCOC_nH_{2n+1})_3$(65°); *8* — $CH_2(COO)_2(C_nH_{2n+1})_2$ (30°); *9* — (н-$C_nH_{2n}CO)_2O$ (20°)

Поскольку всегда $\frac{v_{M\,(n)}}{v_{M\,(n+1)}}<1$, а $\frac{MR_{D\,(n+1)}}{MR_{D\,(n)}}>1$, должны существовать, как и в случае плотности [7, 19], три типа гомологических рядов: восходя-

щие, нисходящие и стабильные с $\frac{\gamma_{(n+1)}}{\gamma_{(n)}} > 1$, $\frac{\gamma_{(n+1)}}{\gamma_{(n)}} < 1$ или $\frac{\gamma_{(n+1)}}{\gamma_{(n)}} \approx 1$. При этом к нисходящим рядам, как правило, должны относиться ряды с более низким значением n_α, т. е. ряды с полифункциональными и высокополярными молекулами. Поскольку $\frac{v_{M\,(n)}}{v_{M\,(n+1)}}$ и $\frac{MR_{D\,(n+1)}}{MR_{D\,(n)}}$ с ростом n стремятся к единице, во всех гомологических рядах, независимо от характера изменения γ, значение последней должно стремиться к предельному, т. е. $\lim \left[\frac{\gamma_{(n+1)}}{\gamma_{(n)}}\right]_{n\to\infty} = 1$. Все это действительно имеет место (рис. 8) [20].

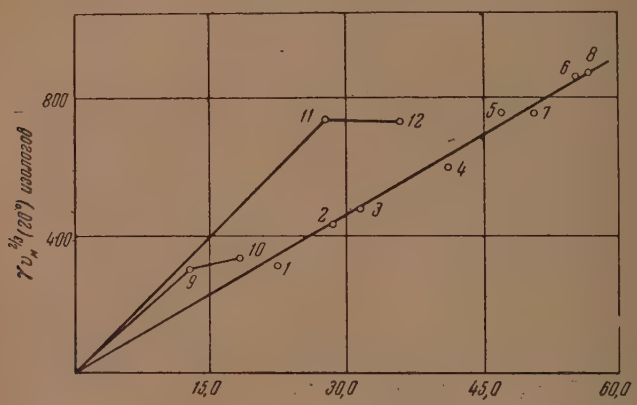


Рис. 9. *1* — $(C_2H_5)_2O$; *2* — $(C_2H_5)_2S$; *3* — $(C_2H_5)_2Se$; *4* — $(н\text{-}C_4H_9)_2O$; *5* — $(н\text{-}C_4H_9)_2S$; *6* — $(н\text{-}C_4H_9)_2Te$; *7* — $(н\text{-}C_5H_{11})_2O$; *8* — $(н\text{-}C_5H_{11})_2S$; *9* — C_2H_5OH (10°); *10* — C_2H_5SH (10°); *11* — C_6H_5OH (50°); *12* — C_6H_5SH (50°)

Замещение водорода, связанного с иным, чем углерод, атомом (например, с серой, селеном, кислородом), на группу C_nH_{2n+1} (образование эфиров) сопровождается, кроме сравнительно небольшого изменения в ту или другую сторону дипольного момента на 0,2—0,4 дебая, такими же изменениями в свойствах молекул, как и соответствующее удлинение углеводородной цепи. Иначе говоря, следует ожидать, что

$$\frac{\gamma_{C_nH_{2n+1}X'H} - \gamma_{C_nH_{2n+1}X'R}}{\gamma_{C_nH_{2n+1}X'H} - \gamma_{RC_nH_{2n}X'H}} \approx 1. \qquad (11)$$

Так, у тиоспиртов, например, $\gamma_{C_2H_5SH} - \gamma_{C_2H_5SC_2H_5}$ при 10° равно — 2,5 дин/см, а $\gamma_{C_2H_5SH} - \gamma_{н.C_4H_9SH}$ равно — 2,3 дин/см.

Во многих изологических рядах, например $C_nH_{2n+1}Hal$, C_6H_5Hal, $(C_nH_{2n+1})_2O$ (S, Se, Te) и члены ряда различаются главным образом массой и в меньшей мере размером и поляризуемостью молекул. Обычно связывают изменение γ в этих рядах с изменением массы молекул [16, 21]; в действительности же, учитывая установленные выше зависимости, оно должно определяться разницей в v_M и α молекул, и изменение γ в этих рядах должно описываться зависимостью (7) (рис. 9).

Члены ряда замещенных RX' (где $R = C_nH_{2n+1}$, C_6H_5 и др., а X' — функциональная группа, заместившая водород в исходной молекуле RH)

резко отличаются всеми свойствами своих молекул. Учитывая (7) и (9), изменение γ в этих рядах должно подчиняться зависимости

$$(\gamma)_{p,\,T,\,\phi} = \frac{(MR_D)^{n_\alpha}}{v_M^{2/3}}[A + \mathrm{const}\,\mu], \qquad (12)$$

что действительно имеет место (рис. 10). При этом n_α в согласии с (7) принято приближенно равным единице.

Метамерные соединения обладают одинаковыми или почти одинаковыми всеми свойствами своих молекул. Именно поэтому метамерные эфиры между собою различаются сравнительно незначительно по значе-

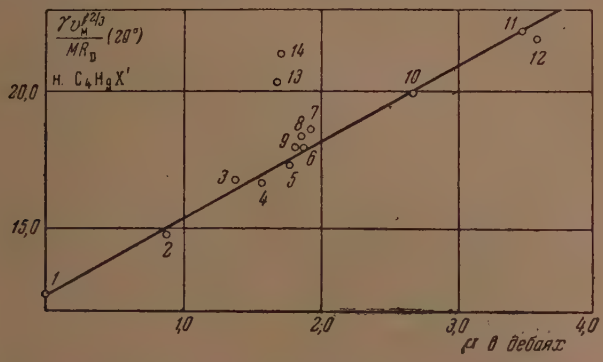


Рис. 10. X'. *1* — CH_3; *2* — OC_2H_5; *3* — NH_2; *4* — SC_4H_9-н; *5* — $COOC_2H_5$; *6* — Cl; *7* — Br; *8* — J; *9* — $OCOCH_3$; *10* — $COCH_3$; *11* — CN; *12* — SCN; *13* — OH; *14* — COOH

нию γ. При этом в рядах метамерных соединений наблюдается закономерное снижение γ при переходе к молекуле с более экранированной функциональной группой. Наиболее высоким значением γ обладает член ряда с открытой функциональной группой.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Гидроксил- и карбоксил-содержащие соединения, как члены соответствующих рядов, не подчиняются установленным для них зависимостям. Это имеет место в ряду гомоизологов первого типа: например, значение $\gamma v_M^{2/3}$ н-пропанола заметно выше (на 18% при 20°), чем у этилмеркаптана. Как члены изопериодических рядов, спирты, кислоты и фенолы обнаруживают аномально повышенные значения γ (рис. 3 и 4). Не подчиняются рассматриваемые соединения установленному характеру изменения значения $\gamma v_M^{2/3}$ и $\frac{\gamma v_M^{2/3}}{MR_D}$ в изологических рядах (у фенола $\gamma v_M^{2/3}$ даже выше, чем у тиофенола) (рис. 9). Аномально повышенные значения $\frac{\gamma v_M^{2/3}}{MR_D}$ обнаруживают эти соединения и в рядах замещенных (рис. 10). Спирты и кислоты обладают на 2—7,5 дин/см более высоким значением γ, чем их метамерные простые и сложные эфиры. Так же ведут себя и замещенные фенолы (табл. 2): мета- и параоксиацетофеноны обладают соответственно на 5,8 и 9,1 дин/см более высоким значением γ (при 131°), чем метамерные им метоксибензальдегиды. У спиртов, кислот и, особенно, фенолов (табл. 2) образование эфиров вызывает всегда резкое уменьше-

Таблица 2

Поверхностное натяжение — γ-замещенных бензола

Соединение		γ $\frac{дин}{см}$ при 131°	γ $\frac{дин}{см}$ при 184°	$\gamma_p - \gamma_o$ (131°)	$\gamma_m - \gamma_o$ 131°	$\gamma_{окси} - \gamma_{метокси}$ (131°)	Литературные данные [22] (131°)	Литературные данные [22] (184°)
Нитрофенол	*o*-	32,3	25,8	—	—	—	30,5	23,0
	m-	41,4	36,5	—	9,1	—	39,9	37,3
	p-	45,7	40,8	13,4	—	—	45,3	40,7
Нитроанизол	*o*-	33,4	28,1	—	—	1,1	37,0	—
	m-	32,7	27,4	—	—0,7	— 8,7	—	—
	p-	34,3	29,1	0,9	—	—11,2	34,6	—
Оксибензальдегид	*o*-	30,3	—	—	—	—	29,2	—
	m-	40,1	—	—	9,8	—	40,4	—
	p-	43,4	—	13,1	—	—	42,7	—
							42,2	—
Метоксибензальдегид	*o*-	32,5	—	—	—	2,2	—	—
	m-	31,7	—	—	—	— 8,4	—	—
	p-	30,6	—	—	—	—12,8	30,7	—
Ацетофенон		26,7	22,1	—	—	—	28,3	—
Оксиацетофенон	*o*-	29,2	24,2	—	—	—	29,1	—
	m-	37,5	33,3	—	8,3	—	—	—
	p-	39,7	35,1	10,5	—	—	40,0	35,1
Метоксиацетофенон	*o*-	31,2	26,1	—	—	2,0	—	—
	m-	29,4	24,5	—	—1,8	— 8,1	—	—
	p-	30,0	25,1	—1,2	—	— 9,7	—	—
Этилбензоат		24,3	19,5	—	—	—	24,4	—
Этиловый эфир оксибензойной кислоты	*o*-	26,5	21,2	—	—	—	26,4	—
	m-	30,8	26,9	—	4,3	—	—	—
	p-	31,7	27,1	5,2	—	—	—	—
Этиловый эфир метоксибензойной кислоты	*o*-	27,2	22,1	—	—	0,7	—	—
	p-	27,8	22,5	0,6	—	—3,9	—	—
Крезол	*o*-	26,7	22,5 (172°)	—	—	—	—	—
	m-	26,7	23,5 (172°)	—	—	0,0	—	—
	p-	26,8	23,7 (172°)	0,1	—	—	—	—
Крезилметиловый эфир	*o*-	21,6	18,3 (172°)	—	—	—5,1	—	—
	m-	21,9	18,2 (172°)	—	0,3	—4,8	—	—
	p-	22,3	18,0 (172°)	0,7	—	—4,5	—	—
Фенол		30,0	—	—	—	—	—	—
Анизол		22,1	—	—	—	—7,9	—	—

ние значения γ, с чем связано неподчинение их зависимости 11) (например, $\gamma_{C_2H_5OH} - \gamma_{C_2H_5OC_2H_5}$ при 20° равно +5,26, а $\gamma_{C_2H_5OH} - \gamma_{H\,C_4H_9OH}$ равно —2,25 дин/см). В свою очередь, сумма всех этих особенностей может служить критерием ассоциированности соединения в жидком состоянии.

Что указанные отклонения вызваны образованием комплексов за счет водородной связи между молекулами, доказывается поведением замещенных фенолов с внутримолекулярной водородной связью. Такого рода соединения (ортонитрофенол, ортооксибензальдегид и ацетофенон, этилсалицилат и др.), несмотря на наличие в молекуле гидроксила, не образуют указанных комплексов и, следовательно, должны вести себя как нормальные жидкости, что действительно имеет место. Так, в ряду изопериодических соединений (рис. 4) они почти ложатся на прямую, как и другие нормальные жидкости. Ортооксиацетофенон обладает значением γ даже более низким, чем его метамер — ортометоксибензальдегид. Образование метилового эфира вызывает у них не резкое уменьшение, а даже некоторый прирост значения γ (табл. 2). Именно нормальностью рассматриваемых ортоксисоединений и ассоциированностью их мета- и параизомеров объясняется резкое различие между ними в значениях γ: они обладают на 25—30% более низким значением γ, чем их мета- и параизомеры. Обычно же ортоизомеры лишь незначительно различаются по значению γ (и притом в сторону более повышенных значений) от своих изомеров [18, 20]. Отмеченные особенности отсутствуют у крезолов, у которых ортоизомер не образует внутримолекулярной водородной связи (табл. 2).

Аномальное поведение межмолекулярно ассоциированных OH- и COOH-содержащих соединений вызвано тем, что их макросвойства определяются свойствами комплексов молекул, а не самих молекул. Учитывая свойства комплексов [7], из зависимости (12) получим для соединений, асоциированных по типу карбоновых кислот:

$$(\gamma)_{p,T,\Phi} = \frac{(z\alpha)^{n\alpha}\,(A + \text{const}\,\mu_{\text{компл}})}{[z\,(v_M + 4{,}8\cdot 10^{-24})]^{2/3}}\,, \tag{13}$$

а для соединений, ассоциированных цепочно по типу спиртов и фенолов:

$$(\gamma)_{p,T,\Phi} = \frac{(z\alpha)^{n\alpha}\,(A + \text{const}\,\mu_{\text{компл}})}{[zv_M - (z-1)\,4{,}8\cdot 10^{-24}]^{2/3}}\,, \tag{14}$$

где z — число молекул в комплексе. Поскольку размер комплекса меньше суммы размеров отдельных молекул, входящих в него, а n_α у рассматриваемых соединений больше $^2/_3$, поверхностное натяжение ассоциированного соединения заметно выше значения, рассчитанного из свойств отдельных молекул.

Из (13) и (14) следует, что сами ассиоциированные соединения между собою должны, при условии сохранения или незначительного различия в значении z, подчиняться тем же зависимостям, что и нормальные жидкости. Подчинение гомологических рядов спиртов и кислот, а также изологических рядов кислот тем же соотношениям, что и у нормальных соединений, указывает, повидимому, на сравнительно небольшое (если оно имеется) изменение значения z при переходе от одного члена ряда к другому. Об этом свидетельствует и то, что метамерные спирты между собою, как и нормальные соединения, лишь незначительно различаются по значению γ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение, очистка и характеристика изученных веществ приведены ранее [20]. Поверхностное натяжение измерялось на границе жидкость — воздух, насыщенный парами жидкости, методом максимального давления пузырьков [20]. Капилляры калибровались по нитробензолу, поверхностное натяжение которого принималось равным 31,0 дин / см при 131°, 26,6 при 172° и 25,3 дин / см при 184°. Замер давления производился после выдержки сосуда для измерения в паровом термостате в течение 30 мин. Приведенные в табл. 2 данные являются средними из нескольких определений с капиллярами разных размеров и с разными образцами того же вещества. Отклонение от среднего не превышало $\pm$ 0,3 дин / см. Большинство полученных нами значений поверхностного натяжения почти совпадают с данными Бауэллера и сотр. и несколько расходятся с данными Егера (табл. 2).

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод нахождения зависимостей между значениями свойств макротел и свойств составляющих их микрочастиц.

2. Установлены такого рода зависимости между значениями поверхностного натяжения нормальных жидкостей и свойствами их молекул.

3. На основании указанных зависимостей объяснен характер изменения поверхностного натяжения в гомологических и изологических рядах, а также в рядах замещенных и др.

4. Установлены и объяснены особенности поверхностного натяжения соединений, ассоциированных меж- и внутримолекулярно.

5. Определены значения поверхностного натяжения 33 соединений, как правило, при двух температурах (131 и 184 или 172°).

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
5. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, ДАН, **94**, 513, 1954.
2. P. Müller, Phys. Zs., **35**, 1009, 1934; P. Aladie, G. Champetier, C. R. **200**, 1590, 1935; A. Maryoff, M. Hobbs, P. Gross, Journ. Chem. Phys., **9**, 415, 1941; A. Audsby, P. Gross, Journ. Chem. Soc., 358, 497, 1948.
3. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 168; H. Lachs, J. Minkow, Nature, **136**, 186, 1935; H. Flood, L. Tronstad, Zs. phys. Chem., A. **175**, 347, 1935; G. Jones, W. Ray, Journ. Chem. Phys., **5**, 505, 1937; И. Киршенбаум, Тяжелая вода, ИИЛ, 1953, стр. 35, 36.
4. M. Phibbs, P. Gigner, Canad. Journ. Chem., **29**, 173, 1951.
5. M. Telang, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 1883, 1949.
6. J. Lennard-Jones, J. Corner, Trans. Farad. Soc., **36**, 1156, 1940; E. Guggenheim, Journ. Chem. Phys., **13**, 259, 1945.
7. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, **28**, 204, 1954.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 292, 298; E. Madelung, Phys. Zs., **14**, 729, 1931; M. Born, R. Courant, Phys. Zs., **14**, 731, 1931.
9. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М.—Л., 168; R. Choate, L. Lund, Journ. Chem. Phys., **19**, 1062, 1951.
10. Б. В. Ильин, Молек. силы и их электр. природа, М., 1924, стр. 30.
11. F. London, Trans. Farad. Soc., **33**, 8, 1937, J. Slater, J. Kirkwood, Phys. Rev., **37**, 682, 1931.
12. H. Margenau, Phys. Rev., **38**, 365, 1931.
13. А. Е. Луцкий, Журн. общ. химии, **24**, 440, 1954. Труды Харьк. Политехн. ин-та, Харьков, т. 5, в. 2. 53, 1954.
14. G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte u. Molekülstruktur, Stuttgart, 1937, стр. 53; K. Wolf, W. Herold, Zs. phys. Chem., B. **13**, 201, 1931.
15. P. Debye, Zs. Elektroch., **34**, 450, 1928.
16. D. Lewis, Journ. Chem. Soc., **32**, 1940, F. Jaeger, Zs. anorg. allgem. Chem., **101**, I, 1917; A. Beck, A. McBeth, S. Pennycnick, Journ. Chem. Soc. 2258, 1932.

17. Э. Райдил, Химия поверхностных явлений, М., 1936, стр. 22—23; Х. С. Тейлор, Физическая химия, ОНТИ, Ленинград, 1936, т. II, 1544; Н. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947, стр. 216.
18. Р. Креман, М. Пестемер, Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, ГОНТИ, М.—Л., 1939, стр. 195.
19. А. Е. Луцкий. Журн. общ. химии, **20**, 801, 1950.
20. А. Е. Луцкий, Диссертация. Библиотека им. В. И. Ленина (Москва), 1949, 180; J. Joliet, C. R., **234**, 322, 1952.
21. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, **25**, 1397, 1951.
22. F. Jaeger, Zs. anorg. allg. Chem., **101**, 1, 1917; J. Hewitt, Th. Winmill, Journ. Chem. Soc., **91**, 441, 1907; N. Sidgwick, N. Bayliss, Journ. Chem. Soc., 2027, 1930; A. Burawoy, J. Markowitch-Burawoy, Journ. Chem. Soc., 36, 1936; C. Buehler, T. Gardner, M. Clemens, Journ Org. Chem., **2**, 172, 1937.

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

М. М. Павлюченко

Реакции термического разложения взрывчатых веществ относятся к числу самоускоряющихся. Характерным для них является наличие индукционного периода, за которым следует быстрое нарастание скорости реакции. В начальный период скорость реакции подчиняется экспоненциальному уравнению

$$v = ke^{\varphi t} \tag{1}$$

или уравнению

$$\frac{dp}{dt} = at^m, \tag{2}$$

в котором показатель степени m обычно выражается большим числом. Для реакции разложения гремучей ртути m равно 15—21 [1]. По данным работы [2], уравнение (1) описывает кинетику процесса до степеней разложения 0,1—0,5 в зависимости от природы и степени измельчения вещества.

Второй характерной особенностью реакций разложения взрывчатых веществ является то, что твердое продукты, например Pb, Ba, Ca и т. д., при смешивании с азидами ускоряют разложение в несколько раз [2]. В присутствии калия температура разложения азида калия снижается почти на 100° [3]. В присутствии кислорода или паров воды реакция практически приостанавливается. Роль кислорода и паров воды сводится, повидимому, к их химическому взаимодействию с металлами, катализирующими реакции. В тех случаях, когда опыты проводились с перерывом, скорость реакции после возобновления опыта была та же, что и до перерыва. Если бы нарастание скорости было обусловлено саморазогревом или образованием энергетических цепей, то после перерыва реакция должна была бы начинаться с нулевой скорости.

Одним из существенных вопросов в исследовании реакций разложения взрывчатых веществ является изучение механизма реакции, приводящего к экспоненциальному закону разложения взрывчатых веществ.

Гарнер [1] считает, что экспоненциальный закон разложения взрывчатых веществ является следствием мозаичной структуры кристаллов и ультрамикроскопических трещин. Начавшаяся в отдельных точках реакция распространяется вдоль трещин и аморфного вещества, цементирующего отдельные кристаллиты. То и другое приводит к разветвлению цепи и экспоненциальному закону разложения. Согласно второй точке зрения, реакция разложения активируется теплом, выделяющимся при превращении промежуточных продуктов в конечные, которые используются для образования энергетических цепей. Гарнер [4] и Макдональд [5] отрицают образование энергетических цепей.

Н. Н. Семенов [6] вообще исключает возможность образования энергетических цепей. Гарнер [4], исключая образование энергетических цепей, допускает образование другого рода цепей. Образующийся при разложении исходного вещества катализатор может диффундировать в решетку непрореагировавшего вещества и вызывать там образование нового центра реакции. Такое же действие может оказывать и электрон, сбрасываемый анионом, при диффузии в решетку непрореагировавшего вещества.

Нам не известны исследования по изучению влияния бомбардировки электронами на скорость разложения взрывчатых веществ, однако опыты Проута и Томпкинса [7] по бомбардировке электронами перманганата калия показали, что скорость разложе-

ния не увеличивается. Введенные внутрь решетки электроны не создают центров реакции.

Экспоненциальный закон разложения некоторые исследователи связывают с экспоненциальным ростом ядер твердого продукта реакции. Однако это не подтверждается опытными данными. Азид калия и натрия разлагается по тому же экспоненциальному закону, что и азид бария, свинца, гремучая ртуть и т. д. Продуктами разложения NaN_3 и KN_3 при температуре выше 300° С являются газообразный калий, натрий и азот. Следовательно, рост ядер отсутствует, тем не менее разложение идет по экспоненциальному закону. Величина показателя степени m в уравнении (2) определяется по Мотту [8], числом электронов, необходимых для образования устойчивого ядра. Если при разложении гремучей ртути m равно 20, то число электронов, участвующих в образовании устойчивого ядра, должно равняться, в зависимости от формы ядер, 17, 18 и 19. Физический смысл m, даваемый Моттом, находится, как нам кажется, в противоречии с экспериментальными данными. Те же образцы гремучей ртути, но измельченные, разлагаются с показателем m, равным 1,33—1,67 [9]. Если форма ядер та же, то в последнем случае получается отрицательное число электронов, участвующих в образовании ядер. Аналогичное явление наблюдается и при разложении азида кальция [10]. Показатель m изменяется с 3,5—6 для целых кристаллов до 1,75—2 для измельченных. После максимума разложение на последней стадии подчиняется уравнению первого порядка, и число электронов, участвующих в образовании ядер, должно равняться отрицательному числу.

Резкое уменьшение m при измельчении кристаллов взрывчатого вещества, а также близкое к единице значение m после максимума показывают, что m не определяется числом электронов или последовательных стадий, необходимых для образования ядра, а зависит от других факторов, одним из которых является структура кристалла и ее нарушение.

Ускорение реакции конечными продуктами и тот факт, что m весьма сильно зависит от степени измельчения, дают основания считать, что величина показателя степени зависит как от структуры, так и от каталитического действия продуктов реакции.

Продукт реакции увеличивает не только линейную скорость распространения зоны реакции, но и скорость образования зародышей. В случае азидов такими продуктами являются металл и атомарный азот.

Мы предлагаем следующий механизм разложения взрывчатых веществ.

Первой стадией разложения взрывчатых веществ является образование свободных атомов или радикалов

$$AB_n \rightarrow AB_{n-1} + B, \tag{3}$$

которые затем реагирует либо между собой

$$B + B \rightarrow B_2, \tag{4}$$

либо вступают во взаимодействие с молекулами исходного вещества

$$AB_n + B \rightarrow AB_{n-1} + B_2. \tag{5}$$

Радикалы AB_{n-1}, образующиеся по реакции (3) и (5), неустойчивы и разлагаются с образованием конечных продуктов. Распад их приводит к нарушению структуры и образованию поверхностных «дырок». Молекулы, расположенные возле таких «дырок» значительно слабее связаны с кристаллом и обладают повышенной реакционной способностью. Разложение их будет ускоряться образующимся твердым продуктом. Таким образом возникновение центров реакции в процессе разложения взрывчатых веществ обусловлено реакцией взаимодействия атомов или радикалов с молекулами неразложившегося вещества. Если атомы или радикалы исчезают по реакции (4) или вступают в химическое взаимодействие с примесями, например, O_2, H_2O и т. д., то они не принимают участия в образовании центров реакции, и реакция должна протекать весьма медленно.

Микроскопические исследования [11] показали, что центры реакции разложения азида бария возникают во времени значительно быстрее,

чем следовало ожидать, и число их определяется уравнением

$$N = kt^3. \tag{6}$$

Атомы или радикалы, которые возникают на границе раздела под слоем твердого продукта реакции, не могут участвовать в образовании активных центров по реакции (5) на поверхности кристалла, так как за время диффузии через слой продукта реакции на поверхность они прореагируют по реакции (4). В образовании активных центров на поверхности могут принимать участие лишь атомы и радикалы, которые возникают в поверхностном слое на границе раздела.

Иллюстрацией предложенной схемы разложения взрывчатых веществ может служить разложение азида свинца, протекающее по Гарнеру [12] в две стадии:

$$\frac{1}{2}\,Pb^{++}N_3^- \rightarrow \frac{1}{2}\,Pb + N_2 + N, \tag{7}$$

$$\frac{1}{2}\,Pb^{++}N_3^- + N \rightarrow \frac{1}{2}\,Pb + 2N_2. \tag{8}$$

Образование центров реакции в этом случае происходит по реакции (8).

Допустим, что реакция распространяется во всех направлениях с одинаковой линейной скоростью, тогда объем прореагировавшего вещества будет представлять собой полусферу, а граница раздела на поверхности — окружность. Возникающие на этой границе раздела атомы или радикалы будут участвовать в образовании активных центров на поверхности.

Для нахождения количественной зависимости между числом возникающих активных центров, объемом прореагировавшего вещества и временем введем следующие обозначения: v — скорость линейного распространения реакции; N — число молекул на единице площади; $f(t)$ — совокупность длин всех окружностей, ограничивающих область поверхности раздела к моменту времени t.

Число возникающих атомов или радикалов на поверхности в промежутке времени между τ и $\tau + d\tau$ равно $Nf(\tau)\,vd\tau$. Если все они исчезают по реакции (5), то столько же возникает и активных центров; если по той же реакции реагирует только некоторая доля, то число активных центров будет равно $kNf(\tau)\,vd\tau$. Ко времени t вокруг каждого центра образуется на поверхности в результате реакции круговая граница с радиусом $(t-\tau)\,v$ и с длиной окружности $2\pi(t-\tau)\,v$. Все центры в числе $kNf(\tau)\,vd\tau$ дали к моменту времени t общую длину окружности, равную $kNf(\tau)\,2\pi(t-\tau)\,v^2$. Следовательно,

$$f(t) = 2\pi Nv^2 k \int_0 f(\tau)(t-\tau)\,d\tau + f(0). \tag{9}$$

Обе части уравнения (9) дифференцируем два раза по t, получаем

$$f'(t) = 2\pi kNv^2 \int_0 f(\tau)\,d\tau, \tag{10}$$

$$f''(t) = 2\pi Nv^2 kf(t). \tag{11}$$

Таким образом для $f(t)$ получаем дифференциальные уравнения второго порядка. Для начального момента $f'(0) = 0$ и $f(0)$ известно.

Общее решение уравнения (11) имеет вид

$$f(t) = Ae^{v\sqrt{2\pi Nkt}} + Be^{-v\sqrt{2\pi Nkt}}. \tag{12}$$

Из (10) вытекает, что $f'(0)=0$, и поэтому из (12) следует, что $A=B=\frac{1}{2}f(0)$. Следовательно,

$$f(t)=\frac{f(0)}{2}\left(e^{v\sqrt{2\pi Nkt}}+e^{-v\sqrt{2\pi Nkt}}\right) \tag{13}$$

или

$$f(t)=f(0)\operatorname{ch}(v\sqrt{2\pi kNt}). \tag{14}$$

Объем прореагировавшего вещества к моменту времени t может быть найден следующим образом. За время между τ и $\tau+d\tau$ образовалось $f(0)\operatorname{ch}(\sqrt{2\pi Nkt})\,vN\,d\tau$ новых центров, каждый из которых затем превращается в полушар радиуса $(t-\tau)v$ и объема ${}^2/_3(t-\tau)^3\pi v^3$. Объем всех полушаров, возникших между τ и $\tau+d\tau$, ко времени t будет равен

$$f(0)\operatorname{ch}(v\sqrt{2\pi Nkt})\,vN\,{}^2/_3(t-\tau)^3\pi v^3\,d\tau.$$

Весь объем прореагировавшего вещества ко времени t равен

$$V(t)=\frac{2}{3}f(0)\,v^4N\pi\int_0(t-\tau)^3\operatorname{ch}(v\sqrt{2\pi kN\tau})\,d\tau+V(0), \tag{15}$$

где $V(0)$ — объем прореагировавшего вещества ко времени $t=0$. Для вычисления интеграла делаем замену переменных

$$\sqrt{2\pi Nk\tau}=x.$$

Интеграл в уравнении (15) переходит в интеграл

$$\frac{1}{v\sqrt{2\pi Nk}}\int_0^{v\sqrt{2\pi Nkt}}\left(t-\frac{x}{v\sqrt{2\pi Nk}}\right)^3\operatorname{ch}x\,dx.$$

Раскрыв

$$\left(t-\frac{x}{v\sqrt{2\pi Nk}}\right)^3$$

по формуле бинома Ньютона, получаем интегралы вида

$$\int x\operatorname{ch}x\,dx,\quad \int x^2\operatorname{ch}x\,dx,\quad \int x^3\operatorname{ch}x\,dx.$$

Эти интегралы вычисляются по частям. Если учесть, что

$$\frac{d}{dx}\operatorname{ch}x=\operatorname{sh}x,\quad \frac{d}{dx}\operatorname{sh}x=\operatorname{ch}x,$$

где

$$\operatorname{sh}x=\frac{e^x-e^{-x}}{2},$$

то интеграл уравнения (15) будет равен

$$\frac{3}{2\pi^2N^2v^4k^2}\{\operatorname{ch}(vt\sqrt{2\pi Nk})-1-\pi Nkv^2t^2\}. \tag{16}$$

Подставляя в уравнение (15) вместо интеграла его значение, получаем для объема прореагировавшего вещества уравнение

$$V(t)=V(0)+\frac{1}{\pi Nk^2}f(0)\{\operatorname{ch}(vt\sqrt{2\pi kN})-1-\pi Nkv^2t^2\}. \tag{17}$$

При $t \gg \frac{1}{v\sqrt{2\pi kN}}$ последними членами в фигурных скобках можно пренебречь, и тогда получаем

$$V(t) = V(0) + \frac{1}{2\pi Nk^2} f(0)\, e^{vt\sqrt{2\pi Nk}}. \tag{18}$$

Пренебрегая объемом вещества, прореагировавшего от центров образовавшихся к моменту времени $t = 0$, получаем

$$V(t) = ke^{\alpha t} \tag{19}$$

Уравнение (19), являющееся частным случаем более общего уравнения (17), описывает, как показано Гарнером, в период ускорения кинетику разложения многих взрывчатых веществ.

ВЫВОДЫ

1. На основании предположения о том, что центры реакции при разложении взрывчатых веществ образуются в результате взаимодействия атомов или радикалов, возникающих при реакции с молекулами непрореагировавшего вещества, получено уравнение, описывающее разложение в период ускорения реакции.

2. Величина показателя степени в кинетическом уравнении ($p = kt^m$), применявшемся для описания скорости разложения взрывчатых веществ, не может быть объяснена числом промежуточных стадий и числом электронов, необходимых для образования устойчивого ядра, как это считает Мотт, так как m сильно зависит от степени дисперсности разлагающегося вещества. Величина m зависит также от скорости возникновения центров реакции, которые, по предположению автора, возникают при химическом взаимодействии атомов или радикалов с молекулами непрореагировавшего вещества.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина
Минск

Поступила
9. VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Garner, H. R. Hailes, Proc. Roy Soc. A, **139**, 576, 1933.
2. W. E. Garner, Trans. Farad. Soc., **34**, 208,8, 1938.
   К. К. Андреев, Сборник статей по теории взрывчатых веществ, 1940.
3. W. E. Garner, D. Marke, Journ. Chem. Soc. (L). 657, 1936.
4. W. E. Garner, Trans. Farad. Soc., **34**, 940, 1938.
5. J. V. Makdonald, Trans. Farad. Soc., **34**, 976, 1938.
6. Н. Н. Семенов, Успехи химии, **20**, 673, 1951.
7. E. G. Prout, F. S. Tompkins, Trans. Farad. Soc., **40**, 488, 468, 1944.
8. N. F. Mott, Proc. Roy Soc. A, **172**, 325, 1939.
9. W. E. Garner, A. S. Gomm, H. R. Hailes, Journ. Chem. Soc. (L)., 1393, 1933.
10. D. Marke, Trans. Farad. Soc., **33**, 770, 1937.
11. A. Wischin, Proc. Roy. Soc. A, **172**, 314, 1939.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ВЗРЫВА В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

И. Г. Керимов, А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов

В работе А. И. Розловского и Ю. Х. Шаулова [1] были изложены основные принципы рациональной методики вычисления состояния продуктов сгорания в жесткой бомбе. Там же был рассмотрен вопрос об определении термодинамических характеристик одного из компонентов смеси продуктов реакции на основании экспериментального измерения давления взрыва соответственно подобранной горючей смеси. В этой работе были даны схемы решения двух задач: определения теплосодержаний и теплоемкостей одного из компонентов при высоких температурах и вычисления теплового эффекта одной из реакций диссоциации продуктов сгорания.

Настоящая работа является иллюстрацией применения упомянутых принципов на примерах определения теплосодержаний водяного пара без использования спектральных данных, и определения теплового эффекта диссоциации воды на гидроксил и водород. Исходные данные для расчетов взяты нами из работ Льюиса и Эльбе [2, 3].

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Объектом исследования были влажные водородно-кислородные смеси с избытком водорода, содержащие добавки аргона или гелия и азота.

Уравнения сохранения вещества в системе H — O — N — Ar имеют вид:

$$\begin{aligned}
&\text{(a)}\ \{H\} = p_H + 2p_{H_2} + p_{OH} + 2p_{H_2O} = (2p^0_{H_2} + 2p^0_{H_2O})\frac{T}{T_0};\\
&\text{(b)}\ \{O\} = p_O + 2p_{O_2} + p_{OH} + p_{H_2O} + p_{NO} = (2p^0_{O_2} + p^0_{H_2O})\frac{T}{T_0};\\
&\text{(c)}\ \{N\} = 2p_{N_2} + p_{NO} + p_N = 2p^0_{N_2}\frac{T}{T_0};\\
&\text{(d)}\ \{Ar\} = p^0_{Ar}\frac{T}{T_0},
\end{aligned} \tag{1}$$

где $p_i\,(p_H, p_{H_2}, \ldots)$ — парциальные давления смеси n компонентов продуктов реакции, T — их температура, T_0 — исходная температура {H}, {O},... — условные значения парциальных давлений соответствующих элементов при полной диссоциации на атомы и температуре T, p^0_j — парциальное давление соответствующего j-го исходного компонента.

Наиболее удобна следующая система уравнений равновесия (см. [4]):

$$\begin{aligned}
&\frac{p_H}{\sqrt{p_{H_2}}} = k_{12}; \quad \frac{p_{OH}\sqrt{p_{H_2}}}{p_{H_2O}} = k_{11}; \quad \frac{p^2_{H_2}\,p_{O_2}}{p^2_{H_2O}} = k_{10};\\
&\frac{p_{H_2}\,p_O}{p_{H_2O}} = k_9; \quad \frac{p_N}{\sqrt{p_{N_2}}} = k_8; \quad \frac{p_{NO}\,p_{H_2}}{p_{H_2O}\sqrt{p_{N_2}}} = k_{13}.
\end{aligned} \tag{2}$$

Равновесные составы продуктов сгорания вычисляются по обычной схеме Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного для нескольких температур, в интервале, включающем теоретическую температуру горения T_b. Последняя определяется графически при помощи условия:

$$f_E(T_b) = f_E(T_0), \tag{3}$$

где

$$f_E(T) = \frac{1}{RT}\sum_n p_i^T H_i^T - \sum_n p_i^T;$$

$$f_E(T_0) = \frac{1}{RT_0} p_j^0 H_j^0 - \sum_l p_j^0;$$

H — энтальпия.

При вычислениях мы пользовались значениями констант равновесия и энтальпий компонентов, приведенными в монографии [4].

Для определения теоретического значения давления взрыва p_b при температуре T_b, усредненной по всему объему сферической бомбы, по данным вычисления равновесного состава продуктов сгорания строился график зависимости величины $\sum_n p_i^T$ от температуры. Известная величина T_b определяет значение $p_b = \sum_n p_i(T_b)$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЙ ВОДЯНОГО ПАРА

Во всех расчетах для упрощения мы не вычисляли поправки к давлению взрыва на температурный градиент внутри сферического сосуда, а использовали данные Льюиса и Эльбе. Произведя самостоятельное вычисление состояния продуктов сгорания с варьированием изучаемой термодинамической характеристики, мы полагали, что величина поправки в нашем вычислении та же, что и у Льюиса и Эльбе. Иными словами, отношение p_k / p_b, где p_k — теоретическое давление продуктов реакций с поправкой на температурный градиент, для одной и той же горючей смеси мы считали в наших вычислениях таким же, что и в расчетах Льюиса и Эльбе.

Таблица 1

Состав продуктов сгорания смеси № 147

Парциальные давления компонентов (в ат)	2200 °K	2400 °K	2600 °K
H_2	0,872	0,9500	1,0256
H	0,005732	0,01676	0,04178
OH	0,00247	0,0091	0,0264
H_2O	1,2653	1,3731	1,4711
O_2	—	$0,0_4507$	$0,0_33845$
O	—	—	—
Ar	4,851	5,292	5,733
$f_E(T)$; $\Delta H_{H_2O} = 0$	26,30	28,03	30,02
$f'_E(T)$; $\Delta H_{H_2O} = +3\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	27,17	28,90	30,87
$f''_E(T)$; $\Delta H_{H_2O} = -3\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	25,43	27,17	29,16

Для определения теплоемкостей водяного пара в интервале температур от 2040 до 2560° К мы использовали данные, приведенные в монографии [2]. Все опыты выполнены при начальном давлении $p_0 = 1$ ат.

Согласно [1], для вычисления теплосодержания водяного пара при температуре горения смеси определенного состава, основное значение $H^T_{H_2O}$, которое бралось из таблиц монографии [4], варьировалось на $\pm \Delta H_{H_2O} = \pm 3$ ккал/моль. Это давало три значения $f_E(T_b)$ и вместе с тем три значения T_b, а значит, и p_b. Строя график зависимости $p_k(\Delta H_{H_2O})$, мы определяли по известным величинам давлений взрыва истинное значение $H^{T_b}_{H_2O}$ и отвечающее условиям опыта значение истинной температуры горения $T_{b\,(ист)}$.

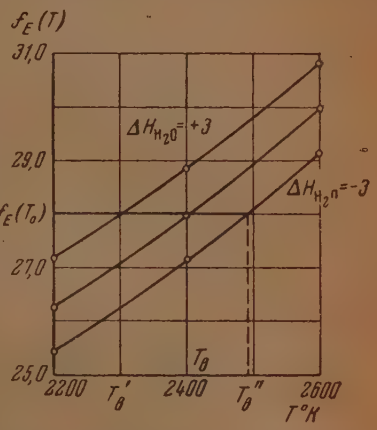


Рис. 1. Определение теоретической температуры горения T при варьировании теплосодержания воды (опыт № 147)

В качестве примера приведем подробные данные для одной из исследованных смесей (№ 147 [2]) (табл. 1).

Рис. 1 иллюстрирует определение основной и двух варьированных температур горения: T_b, $T_b'(\Delta H_{H_2O} = +3)$ и $T_b''(\Delta H_{H_2O} = -3)$; на рис. 2 представлено определение основного и варьированных значений p_b.

Зависимость исправленных с учетом температурного градиента теоретических давлений продуктов сгорания p_k и температур горения от величины изменения энтальпии водяного пара показана на рис. 3. Из рис. 3 находим $\Delta H_{H_2O} = +0{,}10$ ккал/моль; $T_{b\,(ист)} = 2396°$ К. Из рис. 3 следует также, что в рассмотренном примере ошибка в 1% при измерении давле-

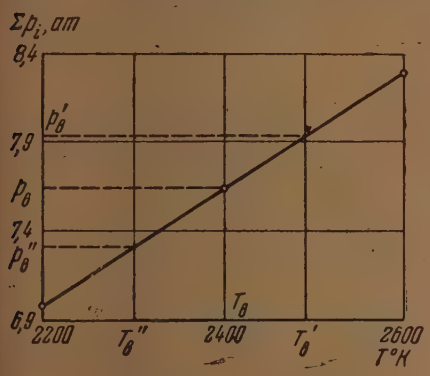


Рис. 2. Определение теоретического давления взрыва p_b для усредненной температуры продуктов реакции при варьировании теплосодержания воды (опыт № 147)

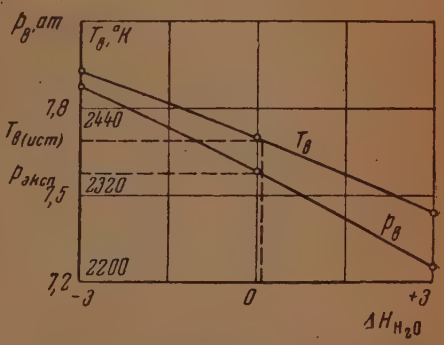


Рис. 3. Определение поправки к теплосодержанию воды и истинной средней температуры горения $T_{b(ист)}$ (опыт № 147)

ния взрыва в области $\Delta H_{H_2O} \approx 0$ эквивалентна ошибке в 0,8 ккал/моль при вычислении H_{H_2O} и в 25° при вычислении T_b.

Результаты вычисления теплосодержаний водяного пара во всем вышеуказанном интервале температур представлены на рис. 4. Сплошная линия представляет теоретическое (вычисленное по спектральным характеристикам)

значение теплосодержаний $H^T_{H_2O}$ по данным Льюиса и Эльбе, кружки — экспериментальные значения, определенные на основании измерений давления взрыва. Как видно из рисунка, наши расчеты свидетельствуют о хорошем согласии данных, полученных обоими методами. Средняя абсолютная ошибка определений по давлению взрыва здесь не превосходит 0,11 ккал/моль (при фиксированном T_b, при вычислении которого также допускается погрешность). Из рис. 4 следует также, что в изученном интервале температур теплоемкость водяного пара сохраняет постоянное значение $C_p = 12{,}43$ ккал/моль·град.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ НА ГИДРОКСИЛ И ВОДОРОД

Определение теплоты диссоциации водяного пара производилось на основании измерений давлений взрыва водородо-кислородных смесей с гелием и небольшими примесями азота, выполненных Льюисом и Эльбе [3]. Следует отметить, что как в английском, так и в русском изданиях монографии Льюиса и Эльбе исходные данные для этих

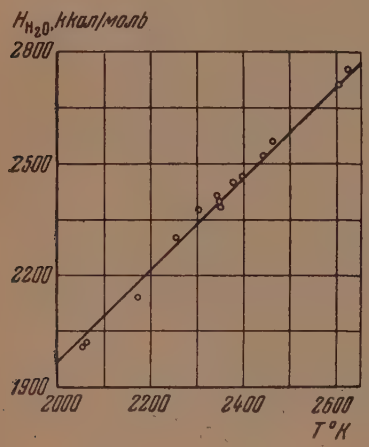


Рис. 4. Экспериментальные значения теплосодержания водяного пара, вычисленные по измерениям давления взрыва

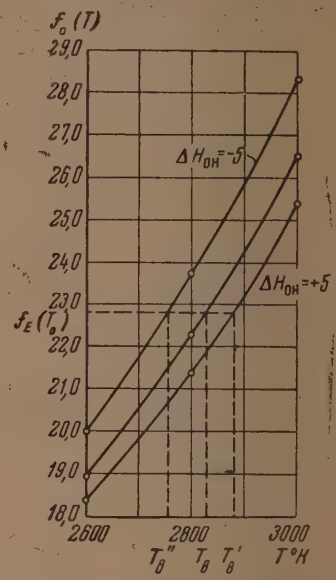


Рис. 5. Определение теоретической температуры горения T_b при варьировании теплосодержания гидроксила (опыт № 146)

опытов указаны неверно. В оригинальной работе они представлены авторами в запутанной форме.

Согласно [2] и [4], при $T = 0°$ К тепловой эффект реакции $2\,OH + H_2 = 2H_2O + Q^0$ равен 126,00 ккал/моль. Варьируя находимое отсюда значение теплосодержания гидроксила при $T = 0°$ К на ± 5 ккал/моль, мы вычислили три ряда значений H_{OH} (H'_{OH} и H''_{OH}) и три ряда значений величины k_{11} (k'_{11} и k''_{11}). Последнее вычисление проводилось с использованием значений энтропии, приведенных в монографии [4].

Техника вычислений может быть проиллюстрирована на конкретном примере (опыт № 4. 6 [3]). Для каждого опыта проводились три серии вычислений равновесного состава, отвечающие трем значениям H_{OH} (табл. 2).

По данным табл. 2 строились три графика зависимости $f_E(T)$ (рис. 5) и три графика зависимости $\sum_n p_i(T)$ (рис. 6). Значения T_b, найденные

Таблица 2

Парциальные давления компонентов (ат)	$\Delta H_{OH} = -5$ ккал/моль			$\Delta H_{OH} = 0$			$\Delta H_{OH} = +5$ ккал/моль		
	2600	2800	3000	2600	2800	3000	2600	2800	3000
H_2	0,1027	0,2070	0,3468	0,0806	0,1674	0,2932	0,0746	0,1541	0,2730
O_2	0,0380	0,0496	0,0682	0,0683	0,0892	0,1206	0,0833	0,1132	0,1560
N_2	0,0219	0,0230	0,0239	0,0215	0,0225	0,0230	0,0214	0,0222	0,0225
NO	0,0020	0,0032	0,0050	0,0027	0,0043	0,0065	0,0030	0,0048	0,0073
OH	0,3009	0,4844	0,7259	0,1358	0,2370	0,3836	0,0548	0,1042	0,1819
H_2O	2,002	1,966	1,850	2,107	2,131	2,079	2,154	2,212	2,2020
H	0,0132	0,0400	0,1000	0,0117	0,0358	0,0911	0,0113	0,0344	0,0880
O	0,0047	0,0126	0,0308	0,0064	0,0169	0,0409	0,0070	0,0190	0,0465
N	$0,0_42$	$0,0_48$	$0,0_32$	$0,0_42$	$0,0_48$	$0,0_32$	$0,0_42$	$0,0_48$	$0,0_32$
He	4,651	5,009	5,367	4,6510	5,009	5,367	4,651	5,009	5,367
$f_E(T)$	19,97	23,77	28,43	18,93	22,27	26,58	18,37	21,42	25,40

по данным рис. 5, определяют соответствующие теоретические значения p_b (рис. 6).

Поправки на температурный градиент для этой серии опытов Льюис и Эльбе не дают. Их значения были приближенно оценены нами при помощи следующих соображений. Из табл. 3 следует, что почти у всех

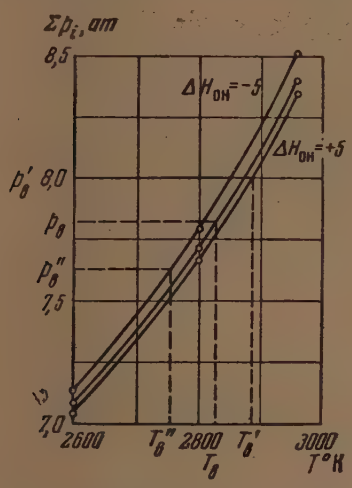


Рис. 6. Определение теоретического давления взрыва p_b для усредненной температуры продуктов реакции при варьировании теплосодержания гидроксила (опыт № 46)

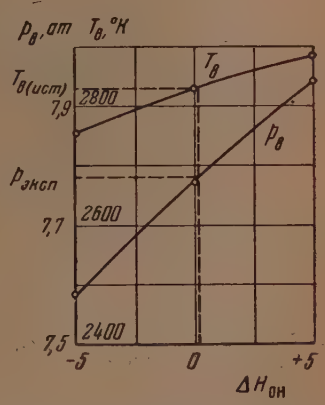


Рис. 7. Определение поправки к теплосодержанию гидроксила и истинной средней температуры горения $T_{b\,(ист)}$ (опыт № 46)

указанных в ней смесей эта поправка составляет 0,5—0,7%. Повышение температуры горения слегка увеличивает величину поправки. Аналогично влияет увеличение содержания одноатомного газа, ведущее к значительному возрастанию показателя эффективной политропы адиабатического сжатия, а значит, и роста температурного градиента.

Мы принимаем поправку на температурный градиент для смесей табл. 2 равной 0,7%.

После исправления величины $p_в$ значения ΔH_{OH} и $T_{b\,(ист)}$ находились по графикам рис. 7, аналогично тому, как это делалось при вычислении

Таблица 3

№ опытов	$p'_к$ ат	$p_к$ ат	$p''_к$ ат	T'_b °К	T_b °К	T''_b °К	$p_{эксп}$ ат	$Q°$ По данным Льюиса и Эльбе	$Q°$ По нашим расчетам	$T_{b(ист)}$ °К	T_b °К по данным Льюиса и Эльбе
44	7,179	7,060	6,910	2636	2592	2526	7,076	124,50	127,1	2599	2585
47	7,348	7,209	7,03	2706	2656	2580	7,195	124,30	124,8	2648	2650
43	7,417	7,318	7,139	2736	2692	2618	7,339	125,55	127,6	2702	2696
42	7,477	7,358	7,179	2810	2756	2678	7,41	128,20	129,0	2774	2773
45	7,546	7,427	7,219	2850	2800	2716	7,457	126,75	128,0	2812	2809
46	7,944	7,775	7,586	2884	2828	2756	7,780	126,60	126,3	2832	2834

теплосодержаний. Из рис. 7 следует, что ошибка в 1% при определении p эквивалентна погрешности в 2,2 ккал/моль при вычислении H_{OH} (при $\Delta H \approx 0$) и в 23° для значения $T_{b\,(ист)}$.

Результаты вычислений приведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что вычисленное нами значение $Q^0 = 127{,}1$ ккал/моль находится в хорошем согласии со средним значением, приводимым Льюисом и Эльбе, $Q = 126{,}00$ ккал/моль.

Выражаем благодарность Р. А. Рустамову и Л. Г. Исмаиловой за помощь в численных расчетах.

ВЫВОДЫ

1. По данным измерений давления взрыва в водородо-кислородных смесях вычислены значения теплосодержаний водяного пара и значение теплоты диссоциации воды по реакции $2H_2O = H_2 + 2OH$, равное 127,1 ккал/моль.

2. На численных примерах проиллюстрировано применение метода расчета состояния продуктов сгорания в замкнутом объеме.

Академия наук Азерб. ССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
19.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов, Журн. физ. химии, 27, 1612, 1953.
2. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, 1938—1948.
3. B. Lewis a. G. v. Elbe, Journ. Chim. Phys., 3, 63, 1935.
4. Я. В. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высоких температурах, изд. Бюро новой техники, 1947.

ОБ ОДНОМ КОСВЕННОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Е. С. Роскин

Как известно, под парахором, представляющим собой аддитивно-конститутивную функцию состава и строения молекул, имеют в виду выражение

$$\Pi = \frac{\gamma^{1/4} M}{D - d}, \tag{1}$$

где Π — парахор; M — молекулярный вес вещества; γ — поверхностное натяжение; D — плотность насыщенной жидкости, т. е. находящейся в равновесии со своим паром; d — плотность насыщенного пара.

Понятно, что для вычисления парахора необходимо исходить из экспериментально определяемых величин поверхностного натяжения. С другой стороны, если бы было известно значение парахора, то по данным M, D и d можно было бы находить и значение поверхностного натяжения.

Недавно В. К. Марковым [1] было показано, что можно рассчитать величину парахора вещества в жидком состоянии без измерения его поверхностного натяжения, исходя из минимального значения функции

$$\psi(T) = \frac{D}{(D - d)\, p}, \tag{2}$$

где p — давление насыщенного пара при температуре T', отвечающей минимуму функции $\psi(T)$.

По В. К. Маркову, парахор может быть найден из выражения

$$\Pi = \frac{M}{(D - d)_{T'}}. \tag{3}$$

В этом уравнении индекс T' показывает, что разность $(D - d)$ относится к температуре T'.

Приравнивая (1) к (3), получаем

$$\gamma = \left[\frac{D - d}{(D - d)_{T'}}\right]^4. \tag{4}$$

Ниже приводятся рассчитанные нами, исходя из уравнения (4), значения поверхностного натяжения для некоторых веществ при разных температурах.

Эти значения сопоставлены с экспериментально известными значениями для поверхностного натяжения жидкости на границе с собственным паром — $\gamma_{(\text{пар})}$ и для поверхностного натяжения жидкости, соприкасающейся с воздухом, насыщенным ее же парами $\gamma_{(\text{возд})}$ [1—5] (табл. 1—4).

Таблица 1

Бензол

$T' = 544,2°$; $(D-d)_{T'} = 0,3786$

$t°$ C	$D-d$	$\gamma_{выч.}$ дин/см	$\gamma_{возд.}$ эксп. дин/см	$\gamma_{пар}$ эксп. дин/см	$\Delta_{ср.}$ % (возд.)	$\Delta_{ср.}$ % (пар)
0,0	0,8999	31,4	31,58 ± 0,2	31,70 ± 0,15	—0,6	—0,95
20,0	0,8786	28,9	28,88 ± 0,03	29,02 ± 0,03	0,0	—0,4
40,0	0,8568	26,2	26,26 ± 0,05	—	0,0	—
60,0	0,8342	23,5	23,72 ± 0,1	—	—0,9	—
80,0	0,8118	21,2	21,26 ± 0,15	—	0,0	—
90,0	0,8005	19,36	—	19,16	—	+1,0
100,0	0,7880	18,8	—	18,78 ± 0,2	—	0,0
150,0	0,7166	12,8	—	12,86 ± 0,2	—	0,0
200,0	0,6250	7,4	—	7,41 ± 0,2	—	0,0
271,0	0,3786	1,0	—	1,08 ± 0,15*	—	—
$T' = 544,2°$)						
280,0	0,2854	0,41	—	0,42 ± 0,1	—	—2,0
288,5	0,0000	0,0	0,00	0,00	0,0	0,0

* Эта цифра относится к температуре 270°.

Таблица 2

Четыреххлористый углерод

$T' = 537,6°$; $(D-d)_{T'} = 0,6995$

$t°$ C	$D-d$	$\gamma_{выч.}$ дин/см	γ(возд.) эксп. дин/см	γ(пар) эксп. дин/см	$\Delta_{ср}$ % (возд.)	$\Delta_{ср}$ % (пар)
20,0	1,5931	27,0	26,77 ± 0,1	26,95 ± 0,1	+0,8	+0,1
100,0	1,4240	17,3	—	17,26 ± 0,2	—	+0,2
150,0	1,2911	11,7	—	11,66 ± 0,2	—	+0,3
200,0	1,1146	6,5	—	6,53 ± 0,2	—	—0,5
250,0	0,8226	1,92	—	1,93	—	—0,5
283,15	0,0000	0,00	—	0,00	0,0	0,0

Таблица 3

Диэтиловый эфир

$T' = 448,0°$; $(D-d)_{T'} = 0,3557$

$t°$ C	$D-d$	$\gamma_{выч}$ дин/см	γ(возд.) эксп. дин/см	γ(пар) эксп. дин/см	$\Delta_{ср.}$ % (возд.)	$\Delta_{ср.}$ % (пар)
40,0	0,6857	13,7	—	14,01	—	—2,3
50,0	0,6713	12,5	—	12,94	—	—3,5
60,0	0,6591	11,70	—	11,80	—	—0,8
70,0	0,6443	10,75	—	10,72	—	0,0
80,0	0,6286	9,61	—	9,67	—	—0,6
90,0	0,6102	8,75	—	8,63	—	+1,4
100,0	0,5918	7,8	—	7,97 ± 0,2	—	—2,0
150,0	0,4624	2,9	—	2,88	—	+0,6
193,0	0,0000	0,0	—	0,00	—	0,0

Таблица 4

н-Октан

$T' = 545,2°$; $(D-d)_{T'} = 0,3222$

$t°$ C	$D-d$	$\gamma_{выч.}$ дин/см	γ(возд.) эксп. дин/см	γ(пар) эксп. дин/см	$\Delta_{ср.}$ % (возд.)	$\Delta_{ср.}$ % (пар)
20,0	0,7021	22,3	21,80 ± 0,1	21,80 ± 0,1	+2,2	+2,2
60,0	0,6690	18,5	17,88 ± 0,1	17,88 ± 0,3	+8,0	+3,3

ВЫВОДЫ

На примере бензола, четыреххлористого углерода, диэтилового эфира и др. показано, что можно рассчитать поверхностное натяжение γ для неполярных органических жидкостей, исходя из уравнения

$$\gamma = \left[\frac{D-d}{(D-d)_{T'}}\right]^4.$$

Текстильный институт им. С. М. Кирова
Ленинград

Поступила
2.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Марков, Журн. физ. химии, 28, 703, 1954.
2. Справочник физ.-хим. и технолог. величин, Техн. энциклопедия, т. 5, 1933.
3. Справочник физ.-хим. и технолог. величин, Техн. энциклопедия, т. 10, 1933.
4. Справочник химика, под редакцией Б. П. Никольского, Госхимиздат, т. I, 1951.
5. Landolt-Bornstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Ergänz. B. I, 173—186, 1931.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ КОНДЕНСАЦИИ И АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВБЛИЗИ НАСЫЩЕНИЯ ОПТИЧЕСКИМ МИКРОПОЛЯРИЗАЦИОННЫМ МЕТОДОМ. I

Б. В. Дерягин и З. М. Зорин

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для физики поверхностных явлений важным является вопрос о том, на какую глубину распространяется внутрь жидкости влияние на нее твердой стенки и по какому закону меняются свойства жидкости по мере удаления от твердой стенки и убывания исходящих от нее сил.

Вопросу этому посвящен ряд работ [1—7]. До последнего времени предполагалось, что свойства жидкости по мере удаления от твердой стенки приближаются к свойствам объемной фазы постепенно. В частности, в соответствии с этим в работе [5], на основании измерений расклинивающего давления, было сделано предположение, что по мере приближения к состоянию насыщения изотерма адсорбции паров асимптотически приближается к ординате, соответствующей насыщению.

Однако исследования вязкости жидкостей по методу сдувания [8, 9] совершенно неожиданно обнаружили, что при наличии полярных молекул в жидкости вязкость ее по мере удаления от твердой стенки может меняться на определенном расстоянии скачком. Это заставило предположить, что на определенном расстоянии от стенки скачком меняется структура жидкости, что и служит причиной скачкообразного изменения вязкости — структурно-чувствительного свойства жидкости. Иными словами, был поставлен вопрос о возможности существования фазовых переходов и фазовых границ раздела между пристеночными слоями жидкости и ее объемом. Ввиду большого значения этого вопроса для термодинамики поверхностных слоев жидкости крайне важно было постараться выяснить его другим методом, основывающимся на измерениях параметров, допускающих термодинамическую трактовку.

Этой цели лучше всего отвечает исследование полимолекулярной адсорбции на гладких поверхностях из почти насыщенных паров и выяснение того, как происходит переход от полимолекулярного адсорбционного слоя к жидкости, образующейся при конденсации насыщенных паров. Уже из предварительного сообщения по этому вопросу [10] вытекало качественное указание на разрывный, скачкообразный характер этого перехода. Следует отметить, что этого результата можно было ожидать и на основании термодинамической теории смачивания А. Н. Фрумкина [11], показавшего, что отличный от нуля краевой угол однозначно указывает на разрыв непрерывности при переходе от более тонких адсорбционных слоев к более толстым, в связи с неустойчивостью слоев промежуточной толщины.

Задачей настоящей работы является систематическое и более точное исследование полимолекулярной адсорбции и поверхностной конденсации на гладких поверхностях как для полярных, так и для неполярных веществ. Такое исследование имеет безусловный интерес и для учения об адсорбции, так как, только изучая адсорбцию на гладких поверхностях, можно уверенно отделить полимолекулярную адсорбцию от капиллярной конденсации.

Если толщина граничного слоя жидкости с измененными свойствами велика, то ясно также, какое большое значение особые свойства граничного слоя должны иметь при смазке, при поверхностной конденсации

и сопровождающих ее явлениях переноса вещества и тепла. Этот вопрос имеет большое значение и для выяснения механизма устойчивости коллоидных и дисперсных систем, явлений набухания, синерезиса и гелеобразования и других явлений, связанных с взаимодействием дисперсных частиц между собой и с дисперсионной средой [12], и вообще при рассмотрении многих актуальных вопросов, связанных с поверхностными явлениями. В связи с поставленной целью, адсорбция изучалась на гладкой, оптически полированной поверхности стекла микрополяризационным методом. Толщина пленки определялась по изменению параметров эллиптической поляризации отраженного под косым углом света. Этим методом мы не могли измерять толщину пленки точнее чем до ± 5 Å, но зато мы имели возможность, что по характеру работы несравненно более важно, наблюдать в процессе измерений за адсорбционной пленкой в микроскоп, контролируя ее однородность, и таким образом изучать характер конденсации.

Изучение адсорбции в узком интервале давлений близ насыщения обусловило необходимость достаточно точного задания относительных давлений, которое достигалось нами либо путем растворения в изучаемом веществе мало летучего компонента, либо путем задания с достаточной точностью разности температур между температурой поверхности, на которой изучалась адсорбция, и температурой жидкости, адсорбция паров которой изучалась. Были исследованы нормальные спирты, вода, четыреххлористый углерод, бензол, нитробензол, некоторые предельные углеводороды. Исследование производилось в атмосфере водорода и в вакууме. Результаты, полученные тем и другим методом, находятся в удовлетворительном согласии друг с другом, в особенности для давлений, соответствующих насыщению.

Для измерения толщины тонких асдорбционных пленок использовался прибор, сконструированный в нашей лаборатории. В этом приборе, первоначально предназначавшемся для более грубых измерений, использовались поляроиды, поэтому для увеличения точности измерений поляроид-анализатор был заменен поляризующей призмой, перед которой располагалась полутеневая пластинка.

На рис. 1 изображен общий вид прибора. Прибор состоит из монохроматического осветителя *1* с поляризатором и микроскопа *2* с накладным анализатором. Осветитель и микроскоп могут вращаться вокруг общей оси, проходящей через точку пересечения оптических осей того и другого. Вал, вокруг которого вращаются осветитель и микроскоп, крепится к колонке *5*, укрепленной на массивном основании *6*. Минимальный раствор труб осветителя и микроскопа 30°, максимальный 150°. Трубы в определенном положении закрепляются зажимными винтами *3*. Угол падения и отражения читается по лимбу *7*.

Оптическая схема прибора изображена на рис. 2. Источником света S служит ртутная лампа ПРК-4. Светофильтром C выделяется зеленая или желтая линия ртутной дуги. Пройдя через рабочую a_1 и апертурную a_2 щели, объективом L свет фокусируется на изучаемой поверхности, на которой отбрасывается изображение щели a_1. Поляроид P_1, укрепленный на отсчетном лимбе, позволяет поляризовать падающий свет и отсчитывать по лимбу угол между плоскостью падения и плоскостью поляризации. Изображение щели a_1 на изучаемой поверхности рассматривается в микроскоп.

Компенсатором служит пластинка «четверть волны», вставленная в тубус микроскопа так, что ее главные направления составляют углы 45° и 135° с плоскостью падения. Пластинка «четверть волны» была проверена в желтом свете ртутной дуги В. В. Карасевым по разработанному им весьма чувствительному модуляционному методу [13]. Пластинка имела точность по разности хода выше 0,5%, дихроичность была столь мала, что не поддавалась измерению.

На окуляр микроскопа надевался накладной николь-анализатор P_2 с лимбом. Перед анализатором располагалось полутеневое устройство H, состоящее из двух пластинок — одной правовращающей, другой — левовращающей модификации кварца, вырезанных перпендикулярно оптической оси кристалла. Пластинки имеют одинаковую толщину 0,07 мм и делят поле зрения пополам. Измерения сводятся к установке поляризатора и анализатора на равную слабую освещенность обеих половин поля.

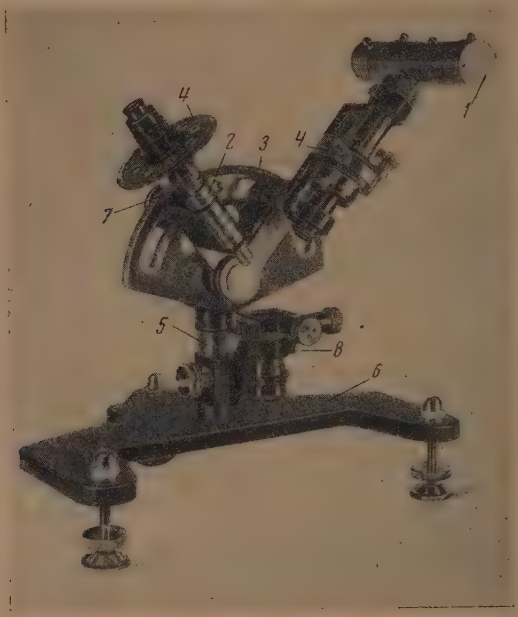


Рис. 1. Общий вид прибора для измерения толщин тонких пленок (опытная модель)

Сначала поворотом поляризатора и анализатора добиваются полного затемнения одной из половин поля, затем анализатор поворачивают до тех пор, пока граница между обеими половинами поля не исчезает.

Толщина адсорбционного слоя связывалась с параметрами эллиптической поляризации отраженного от него света формулами, которые получаются в результате рассмотрения интерференции при многократном отражении в слое [14, 15]. В отличие от формул Друде [16], применимых только к слоям, толщина которых значительно меньше длины волны падающего света ($h \leqslant 100$Å), эти формулы верны для любых толщин. Они связывают параллельную ($\parallel$) и нормальную ($\perp$) составляющие электрического вектора падающей E_0 и отраженной R_0 волн, а именно:

$$R_0^{\parallel} = \frac{r_{\mathrm{I}}^{\parallel} + r_{\mathrm{II}}^{\parallel} e^{-2iph}}{1 + r_{\mathrm{I}}^{\parallel} r_{\mathrm{II}}^{\parallel} e^{-2iph}} E_0^{\parallel}; \qquad R_0^{\perp} = \frac{r_{\mathrm{I}}^{\perp} + r_{\mathrm{II}}^{\perp} e^{-2iph}}{1 + r_{\mathrm{I}}^{\perp} r_{\mathrm{II}}^{\perp} e^{-2iph}} E_0^{\perp}, \qquad (1$$

где r_{I} и r_{II} — коэффициенты Френеля для границ раздела стекло — пленка и пленка — вакуум, h — толщина пленки; $ph = \frac{2\pi n_2 \cos \varkappa}{\lambda} h$ — изменение фазы, приобретаемое лучом при однократном отражении в пленке; n_2 — показатель преломления пленки, λ — длина волны падающего све

та в вакууме, $\varkappa$ — угол преломления в пленке, индексы $\parallel$ и $\perp$ указывают на принадлежность к случаю с параллельным или нормальным к плоскости падения направлением электрического вектора.

Комплексность коэффициентов в формуле (1) указывает на то, что при отражении света от поверхности диэлектрика, покрытого пленкой, меняются не только амплитуды, но и фазы параллельной и нормальной

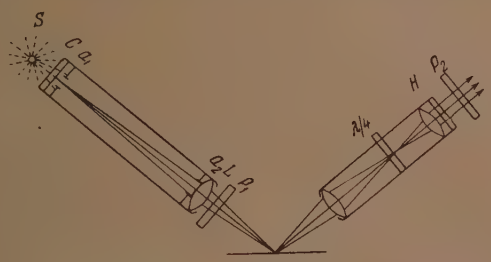


Рис. 2. Оптическая схема прибора для измерения толщин тонких прозрачных пленок

составляющих. Пусть изменения амплитуд определяются коэффициентами $\rho^{\parallel}$ и $\rho^{\perp}$, изменения фаз — величинами $\delta^{\parallel}$ и $\delta^{\perp}$; тогда из (1) следует,

$$\frac{\rho^{\parallel}}{\rho^{\perp}} e^{i\delta} = \frac{\dfrac{r_{\mathrm{I}}^{\parallel} + r_{\mathrm{II}}^{\parallel} e^{-2iph}}{1 + r_{\mathrm{I}}^{\parallel} r_{\mathrm{II}}^{\parallel} e^{-2iph}}}{\dfrac{r_{\mathrm{I}}^{\perp} + r_{\mathrm{II}}^{\perp} e^{-2iph}}{1 + r_{\mathrm{I}}^{\perp} r_{\mathrm{II}}^{\perp} e^{-2iph}}}. \tag{2}$$

В этом уравнении $\delta = \delta^{\parallel} - \delta^{\perp}$ — разность фаз между параллельной и нормальной составляющими электрического вектора отраженной волны.

Если рассмотреть изменение состояния поляризации при прохождении через оптическую систему (рис. 3), то нетрудно связать величины $\rho^{\parallel}/\rho^{\perp}$ и δ с отсчитанными по лимбам азимутами поляризатора и анализатора, а именно, оказывается

$$\rho^{\parallel}/\rho^{\perp} = k \operatorname{tg} \psi_0,$$

где $k = -\cos^2(\varphi_0 - \varphi)$; φ_0 — угол падения на плоскопараллельную стеклянную пластинку, на которой изучалась адсорбция, φ — угол преломления в стекле, ψ_0 — угол, отсчитываемый по лимбу поляризатора, между плоскостью падения и плоскостью колебаний, пропускаемых поляризатором

$$\delta = 2\gamma,$$

где γ — угол, отсчитываемый по лимбу анализатора, между плоскостью пропускаемых колебаний и соответствующим главным направлением пластинки «четверть волны».

Разделяя в уравнении (2) действительную и мнимую части, получим два уравнения для определения толщины пленки h и ее показателя преломления n_2. Однако для малых толщин изменение ψ_0 соизмеримо с ошибкой опыта, поэтому не представлялось возможным использовать оба уравнения. Взамен делалось допущение, что показатель преломления полимолекулярной адсорбционной пленки такой же, как соответствующей жидкости в объеме. Это предложение в первом приближении, как известно, достаточно хорошо оправдывается [15, 17]. Поэтому при расчетах мы пользовались только формулой, связывающей разность фаз

между параллельной и нормальной составляющими отраженной волны δ с толщиной слоя h.

При измерении толщины бралось среднее арифметическое из пяти, семи отсчетов по лимбу анализатора. Вероятная ошибка среднего арифметического составляла 5′—6′. Это соответствует случайной ошибке в измерении толщины в 5—6 Å.

Остановимся на источниках систематических ошибок, которые могли иметь место при измерениях. Источниками ошибок при принятой нами методике измерений могут являться следующие обстоятельства.

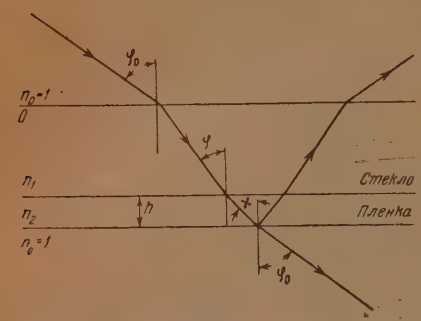


Рис. 3. Прохождение лучей через оптическую систему

а) Присутствие на внешней поверхности стекла пленки (адсорбция изучается на внутренней поверхности плоскопараллельной пластинки). Эта пленка внесет некоторую разность фаз между параллельной и нормальной составляющими, обусловленную интерференцией проходящего сквозь пленку света. Однако эта разность фаз учитывалась измерением эллиптичности отраженного света до адсорбции. Можно, кроме того, показать, что если даже наружная пленка на стекле имеет ту же толщину, что и адсорбционная, то она внесет весьма малую разность фаз (порядка случайной ошибки опыта) по сравнению с разностью фаз, вносимой адсорбционным слоем.

б) Вследствие того что анализатор P_2 расположен за объективом и окуляром микроскопа, ошибка может обуславливаться двойным лучепреломлением в окуляре и объективе. Разность фаз, вносимая объективом (он расположен до пластинки «четверть волны»), учитывается измерением эллиптичности при отражении от чистой поверхности стекла. Сложнее обстоит дело с двойным преломлением в окуляре.

Так как окуляр стоит за пластинкой «четверть волны», то двойное преломление в нем эквивалентно, во-первых, ошибке в установке пластинки «четверть волны» (ориентации ее главных направлений), во-вторых, разность фаз между параллельной и нормальной составляющими, обусловленная двойным лучепреломлением в окуляре, прибавляется к разности фаз, вносимой пластинкой «четверть волны». Что касается первой части ошибки, то она также учитывается измерением параметров эллиптической поляризации до адсорбции; вторая часть ошибки эквивалентна неточности в изготовлении пластинки «четверть волны». Проистекающая от этого ошибка в измерении толщины рассматривалась многими авторами [18]; оказывается, что даже неточность в изготовлении пластинки в 2—3% очень незначительно влияет на результат измерения (следует отметить, что применяемая нами пластинка имела точность по разности хода 0,5%).

Как уже указывалось, адсорбция изучалась нами двумя методами: в атмосфере водорода и в атмосфере, содержащей только пары изучаемого вещества*.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

При изучении адсорбции первым методом различные давления паров исследуемой жидкости, помещенной на близком расстоянии от адсорбента, получались путем растворения в ней малолетучих веществ и рассчитывались по закону Рауля.

* В разработке первой методики принимал участие М. Л. Смолянский.

Схема установки изображена на рис. 4. Вещество, адсорбция паров которого изучалась, вводилось в камеру *1*, затем давлением водорода по соединительным трубкам подавалось в камеру *3* и приближалось посредством трубки *2* на близкое расстояние к поверхности пробки *4*, на которой изучалась адсорбция. Зазор между плоским полированным концом трубки *2* и плоскостью пробки *4* составлял доли миллиметра; поэтому для летучих жидкостей равновесие паров с адсорбированным слоем устанавливалось весьма быстро

После заполнения камеры *3* исследуемой жидкостью объем камеры между жидкостью и пробкой в течение 2—3 мин. промывался водородом. Оптическая пробка изготовлялась из стекла К-8 с показателем преломления $n_1 = 1{,}516$, угол падения на внутреннюю поверхность составлял 40°; две внешние грани были сделаны таким образом, что луч входил в пробку и выходил из нее перпендикулярно граням, не преломляясь и не изменяя своего состояния поляризации.

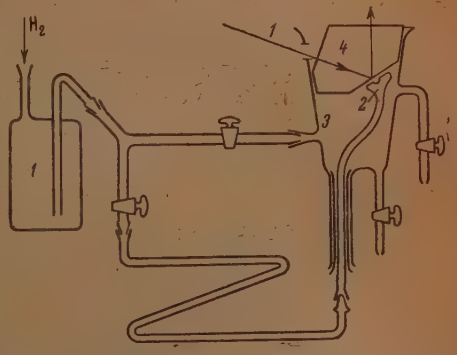


Рис. 4. Прибор для изучения полимолекулярной адсорбции в атмосфере водорода

Измеряя толщину адсорбционной пленки при различных относительных давлениях, мы имели возможность, откладывая по оси абсцисс относительное давление p/p_s, а по оси ординат соответствующую ему толщину пленки, строить изотермы адсорбции.

Так как при описанном методе исследования нельзя было создавать пересыщенные состояния, мы не имели возможности изучать процесс поверхностной конденсации. Изучение того, как происходит переход от полимолекулярной адсорбционной пленки к объемной жидкой фазе при конденсации насыщенных паров, является основной задачей работы.

Методика изучения адсорбции в атмосфере водорода имела также ряд других недостатков. Так, например, хотя изменение упругости пара путем растворения малолетучих веществ имеет некоторые преимущества (термодинамическое равновесие во всей системе), методика работы с прибором оказалась таковой, что для снятия каждой точки изотермы нужно было промывать прибор путем введения в него раствора с другой концентрацией понизителя упругости паров. Помимо продолжительности такой процедуры необходимо было затрачивать время на повторную тщательную оптическую юстировку прибора, так как в противном случае даже сравнительно небольшие погрешности в юстировке могут дать ошибку опыта, соизмеримую с определяемыми величинами. Наконец, при таком методе исследования требовались относительно большие количества чистых химических реактивов, что также представляло трудность в работе.

Указанные недостатки обусловили необходимость разработки новой методики как с целью расширения класса изучаемых веществ, ускорения процедуры измерений, повышения достоверности разультатов, так и с целью изучения процесса конденсации.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ В ВАКУУМЕ

На рис. 5 изображен прибор для изучения адсорбции в атмосфере, содержащей только пары изучаемого вещества. Адсорбция изучалась на внутренней поверхности оптически полированной плоскопараллельной пластинки *1*, которая тщательно притиралась к прибору. Во избежание миграции смазки по поверхности пластинки *1*, шлиф не смазывался, а имел снаружи ртутное уплотнение. Вещество, адсорбция которого изучалась,

вводилось в нижнюю часть пробирки *2*. Перед измерениями прибор откачивался обычным двухступенчатым фракционирующим насосом с воздушным охлаждением, работающим на масле «октойл S».

Давление в системе измерялось манометром Мак-Леода. Чтобы избежать попадания паров масла в прибор, ловушка, расположенная непосредственно перед прибором, опускалась в дьюар с жидким воздухом, и после этого жидкость в пробирке *2* замораживалась. После того как давление в приборе падало до 10^{-5}— 10^{-6} мм рт. ст., он отпаивался от вакуумной установки.

Различные давления паров изучаемого вещества получали, задавая разность температур между плоскопараллельной пластинкой *1*, которая термостатировалась при постоянной температуре T, жидкостью в пробирке *2*. Задавая различные температуры T_2 в пробирке с жидкостью, изменяли давление паров в приборе, тогда как давление насыщающих паров вблизи поверхности пластинки *1* оставалось постоянным, соответствующим температуре T_1 [19]. Таким образом мы имели возможность задавать любое относительное давление p/p_s, где p и p_s — давления насыщающих паров при температурах T_2 и T соответственно, вычислялись из табличных данных по обычной интерполяционной формуле:

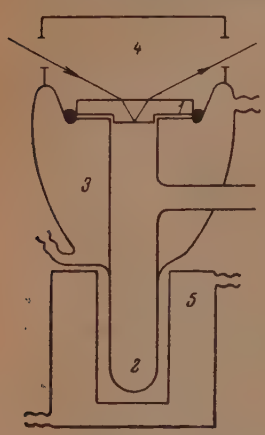


Рис. 5. Прибор для изучения адсорбции в вакууме

$$\lg p = A - B/T, \qquad (3)$$

где p — давление, T — абсолютная температура, A, B — постоянные.

Схема термостатирования плоскопараллельной пластинки *1*, на которой изучалась адсорбция, и пробирки с жидкостью, а также схема измерения температур изображены на рис. 6.

Пластинка *1* термостатировалась пропусканием через рубашку *3* воды из термостата при температуре T_1. Так как сверху пластинка не омывалась термостатирующей жидкостью, на нее надевался воздушный термостат *4* с окнами для пропускания лучей; точность термостатирования в воздушном термостате составляла 0,05°С. Пробирка с изучаемой жидкостью помещалась в другой термостат *4*, в котором температура T_2 изменялась в течение опыта. Температуры T_1 и T_2 измерялись при помощи двух термометров Бекмана с ценой деления 0,002°С; показания их предварительно сравнивались. Один из термометров помещался в термостате *5*, другой — в мерном цилиндре с водой, помещенном в термостат *6*. Испытание термостатов показало, что температура, отсчитываемая по обоим термометрам в течение трех часов, поддерживалась постоянной с точностью до ±0,005°С. Термостатирование в воздушном термостате *4* производилось путем интенсивного продувания воздуха постоянной температуры. Температура этого термостата измерялась обычным термометром с ценой деления 0,1° С.

При таком измерении температур возникает вопрос о том, насколько соответствует разность температур, отсчитываемая по термометрам Бекмана, действительной разности температур между температурой внутренней поверхности пластинки *1* и температурой жидкости в пробирке *2*. Этот вопрос нами исследовался как расчетным путем, так и экспериментально. Если учесть, что скорость циркуляции воды в термостате равна 7 л/мин., объем рубашки *4* ~ 100 см³, диаметр резиновых соединительных труб ~ 1 см, а их длина 1 м, разность температур термостатирующей воды и окружающего воздуха менее 2°С, то элементарный теплотех

нический расчет приводит к выводу, что температура воды в рубашке *4* может отличаться от температуры воды в термостате *6*, вследствие теплообмена при протекании по соединительным трубкам, всего на две-пять десятитысячных доли градуса.

Экспериментальная проверка производилась следующим образом. В пластинке *1* просверливалось отверстие диаметром 1,5 мм и в него на замазке вставлялась хромель-капелевая термопара таким образом, чтобы ее спай находился на уровне внутренней поверхности; другой спай помещался в термостат *5*. Ток измерялся зеркальным гальванометром, так

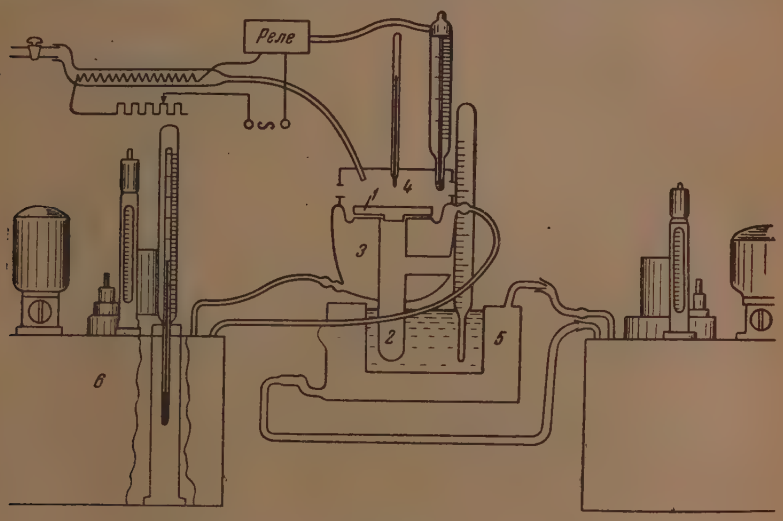


Рис. 6. Схема термостатирования

что точность измерения разности температур была 0,01°С. В таблице приведены значения разности температур, отсчитываемой по термометрам и соответствующей разности температур, измеряемой термопарой.

Δt термометрическое	0,055	0,165	0,145	0,575	0,555
Δt по термопаре	0,05	0,16	0,15	0,59	0,55

Таким образом точность измерения разности температур при снятии изотерм адсорбции была не ниже чем 0,01° С.

Оценим точность измерения относительных давлений, если ошибка при измерении разности температур могла составить 0,01° С. Из формулы (3) имеем

$$\lg p_s = A - \frac{B}{T_1}; \quad \lg p = A - \frac{B}{T_2},$$

откуда

$$\lg \frac{p}{p_s} = \frac{B}{T_1} - \frac{B}{T_2}.$$

Дифференцируя, получим

$$\frac{0{,}434}{p/p_s}\, d\,\frac{p}{p_s} = \frac{B}{T_2^2}\, dT_2$$

откуда

$$\frac{\Delta(p/p_s)}{p/p_s} = \frac{B}{0{,}434}\frac{\Delta T}{T_2^2}. \tag{4}$$

Константа B для измеряемых нами веществ колеблется в пределах от 2500 до 3500. Принимая в уравнении (4) $B = 3500$; $\Delta T = 0{,}01°$, $T = 300°K$, $p/p_s \approx 1$, получим

$$\Delta(p/p_s) < 0{,}001. \tag{5}$$

Таким образом, ошибка при вычислении относительного давления не превышала единицы третьего знака после запятой, ошибка в измерении толщины адсорбционного слоя, как было указано, составляла ±5—6 Å.

Существенным является метод очистки стеклянных полированных поверхностей, на которых изучалась адсорбция. Обычно методы химической очистки, например мытье горячей хромовой смесью, не применимы, так как при этом изменяется поверхность стекла: образуется пористая пленка значительной толщины с показателем преломления 1,45÷1,46 [14].

При адсорбционных измерениях прибор обычно нагревают в печи до 300—350°C с одновременной откачкой до высокого вакуума. Этот способ также нельзя было применить, так как нагревание испортило бы плоскопараллельную пластинку и прибор. Поэтому мы остановились на следующем методе очистки.

Прибор промывался обычным способом хромовой смесью. Плоскопараллельную пластинку промывали спиртом или эфиром при помощи обезжиренной в приборе Сокслета ваты или замши, затем подвергали обработке в тлеющем разряде по методу, разработанному в лаборатории поверхностных сил Института физической химии Академии наук СССР В. В. Карасевым.

Очистка производилась в специальном вакуумном эксикаторе. Электроды, между которыми располагался очищаемый образец, чтобы исключить распыление металла, изготовлялись из химически чистого алюминия. Эксикатор откачивался до давления 1—5 мм рт. ст., на электроды подавалось переменное напряжение 600 V.

Такая очистка не портит поверхности стекла, о чем можно было судить по тому, что даже после весьма длительной многократной очистки свет, отражаемый от стекла, не приобретал эллиптичности, как это имело место при мытье хромовой смесью. О чистоте поверхности можно было судить по тому, что после очистки наблюдалось полное смачивание поверхности стекла водой, а также если подышать на пластинку, по отсутствию запотевания («черная конденсация»). Подробно вопрос о чистоте поверхностей, очищенных в тлеющем разряде, исследовался Г. И. Измайловой [20], которая измеряла коэффициент «сухого» статического трения на очищенных по этому методу поверхностях. Ее измерения показали, что коэффициент сухого трения, больший единицы, свидетельствующий об очень высокой чистоте поверхности, получается только при этом методе очистки.

В заключение приносим благодарность инж. В. И. Гаврилову за конструктивную разработку микрополяризационного гониометра; Сергиевскому и Н. И. Бутузову за изготовление прибора в экспериментальных мастерских Центракадемснаба.

ВЫВОДЫ

1. Изучение адсорбции паров вблизи точки насыщения важно для выяснения закономерностей и механизма образования новой объемной фазы при поверхностной конденсации.

2. Изучение полимолекулярной адсорбции паров на гладкой поверхности вблизи точки насыщения и их поверхностной конденсации важно для проверки на летучих жидкостях существования скачкообразных изменений структуры жидкостей на определенных расстояниях от твердой стенки и для выяснения радиуса действия и закона спадания молекулярно-поверхностных сил.

3. Для решения поставленной задачи был применен метод, основанный на отражении поляризованного света под косым углом от поверхности, покрытой пленкой вещества, и анализе отраженного света поляризационным микроскопом. Метод дает возможность одновременно с измерениями толщины адсорбированной пленки наблюдать появление зародышей новой фазы при поверхностной конденсации.

4. Средняя ошибка измерения толщин адсорбированных слоев была около ±5Å, средняя ошибка определения относительной упругости пара — порядка ± 0,001.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
7. VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Костычев, Почвоведение, М.—Л., 1940, стр. 116—117.
2. Н. П. Петров, ЖРФХО, часть физич., 17, 20, 1885.
3. П. П. Лазарев, ДАН, 79, 1929.
4. W. Hardy, Proc. Roy. Soc., 86, 610, 1912.
5. Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Коллоидн. журн. 1, 385, 1935.
6. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим. № 5, 741, 1936.
7. Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, сер. хим. № 5, 1119, 1937.
8. Б. В. Дерягин, Е. Ф. Пичугин, Труды 2-й всесоюзн. конфер. по трению и износу, т. I, стр. 103, 1947; т. II, стр. 101, 1949.
9. Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, ДАН, 62, 761, 1948; В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, Коллоидн. журн., 15, 365, 1953; ДАН, 101, 289, 1955.
10. Б. В. Дерягин, В. В. Карасев и В. И. Гольданский, ДАН, 57, 697, 1947.
11. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 12, 337, 1938.
12. Б. В. Дерягин, Труды Всесоюзн. конференции по коллоидн. химии, стр. 26, Киев, 1952.
13. В. В. Карасев, Журн. техн. физ., 22, 616, 1952; В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, Журн. техн. физ., 21, 706, 1951.
14. И. В. Гребенщиков и др. Просветление оптики, М.—Л., 1946.
15. H. Mayer, Phys. dünner Schichten, Stuttgart, 1950.
16. П. Друде, Оптика, М.—Л., 1935.
17. Vašiček, Porp II, Čese akademie, № 20, 37, 1941. Journ. Opt. Soc. Amer., 37, 147, 1947.
18. Rothen, Rev. Sci. Instr., 16, 26, 1945.
19. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, М., 1948, ч. 1, гл. III.
20. Г. И. Измайлова, Диссертация. Ин-т физическ. химии, АН СССР, Москва, 1951.

О САМОПРОИЗВОЛЬНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИПОХЛОРИТА КАЛЬЦИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А. Ю. Прокопчик

В настоящей статье рассматривается процесс самопроизвольного разложения гипохлорита кальция в щелочном растворе. Многочисленными работами по изучению самопроизвольного разложения гипохлоритов щелочных металлов выяснена резко выраженная его зависимость от pH среды, причем заметно меняется скорость распада, его механизм и продукты [1—7].

В отношении порядка и механизма реакции имеются противоречивые данные [5—8]. Наиболее убедительными являются механизм и порядок реакции самопроизвольного распада гипохлорита натрия, предложенные Ферстером [5], для случая щелочных растворов.

В последнее время в некоторых работах высказывается утверждение о каталитическом воздействии на самопроизвольное разложение гипохлорита натрия ионов Cl', которые всегда присутствуют в растворах гипохлоритов [9, 10].

Все упомянутые выше работы проводились с растворами гипохлоритов натрия и калия, содержащими с самого начала значительные количества хлорида. Мы же поставили себе целью изучить самопроизвольное разложение растворов гипохлорита кальция, не содержащих заметных количеств хлорида, и при величине pH, чаще всего встречаемой на практике, т. е. при наличии некоторого количества свободной гидроокиси кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор гипохлорита кальция высокой чистоты приготовлялся нейтрализацией взвеси гидроокиси кальция (химически чистой) очень чистой хлорноватистой кислотой при температуре не выше 10°—12° С. Хлорноватистая кислота получалась из Cl_2O, образующегося при взаимодействии взвеси желтой окиси ртути в четыреххлористом углероде с хлором [11].

В растворах гипохлорита кальция количественно определялись гипохлорит, хлорат, общий связанный хлор, pH*. Первые два определения выполнялись арсенометрическим методом Пено — Мора и броматометрически [6]. Количество общего хлора определялось аргентометрически после восстановления кислородных соединений хлора до хлоридов сульфатом двухвалентного железа по модифицированному методу Тредвелла [12]. pH растворов определялась при помощи стеклянного электрода потенциометром ЛП-5 с ламповым усилителем ЛУ-2.

Для проведения опытов по изучению самопроизвольного разложения гипохлорита кальция был применен водяной, затемненный ультратермостат, в который на определенное время помещались запаянные стеклянные ампулы с раствором гипохлорита кальция. Температура опытов была 40, 50, 60 и 70° С, точность регулировки температуры составляла $\pm 0{,}1°$ С; объем раствора в одной ампуле равен 10—20 мл, объем раствора для одного аналитического определения — 2 мл.

Исследованы два типа растворов: 1) содержащие избыток нерастворенной $Ca(OH)_2$ в виде взвеси, т. е. с твердой фазой, и 2) отфильтрованные от взвешенной $Ca(OH)_2$ через плотный стеклянный фильтр.

Изучались растворы с такими начальными данными: $Ca(ClO)_2$=0,3058—0,2941 *M*, $Ca(ClO_3)_2$=0,0010—0,0050 *M*, $CaCl_2$=0,0058—0,0157 *M*, pH = 12,40 при 18° С, независимо от наличия или отсутствия взвеси избыточной $Ca(OH)_2$. Постоянство pH вполне понятно, поскольку оно практически обусловлено лишь количеством растворенной $Ca(OH)_2$. Следует подчеркнуть, что и в процессе разложения гипохлорита кальция pH раствора не изменялась, т. е. оставалась на уровне 12,40 (18° С) независимо от продолжительности и температуры наших опытов.

* В аналитических определениях принимал участие П. К. Норкус.

Таблица 1

Разложение фильтрованного раствора гипохлорита кальция при 40, 50, 60 и 70°С

Температура, °С	t	$[Ca(ClO_3)_2]$	$[Ca(ClO_3)_2]$	Уменьшение концентрации M гипохлорита за время t		$\frac{ClO'_3}{O_2}$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$
				Вследствие распада					
				хлоратного	кислородного				
40	0	0,3058	0,0030	—	—	—	—	—	—
	335	0,2600	0,0134	0,0312	0,0146	2,21	4,84	1,69	6,12
	671	0,2283	0,0213	0,0549	0,0226	2,43	4,35	1,65	6,33
	935	0,2130	0,0241	0,0633	0,0295	2,15	3,86	1,53	6,09
	1077	0,2019	0,0267	0,0711	0,0328	2,17	3,85	1,56	6,41
	1245	0,1924	0,0290	0,0780	0,0354	2,20	3,72	1,54	6,56
	1483	0,1809	0,0321	0,0883	0,0376	2,35	3,53	1,52	6,70
	1726	0,1664	0,0350	0,0970	0,0434	2,24	3,52	1,58	7,39
	1987	0,01574	0,0364	0,1012	0,0482	2,10	3,33	1,55	7,49
	2062	0,1522	0,0381	0,1063	0,0483	2,20	3,38	1,60	7,85
	2232	0,1483	—	—	—	—	3,23	1,55	7,84
	2522	0,1391	0,0416	0,1168	0,0509	2,29	3,12	1,55	8,15
	2771	0,1314	0,0439	0,1237	0,0517	2,46	3,04	1,57	8,52
	3033	0,1224	0,0451	0,1273	0,0573	2,23	3,01	1,61	9,42
					Средн.	2,25		1,58	
50	0	0,2941	0,0050	—	—	—	—	—	—
	90	0,2555	0,0131	0,0244	0,0142	1,72	15,6	5,71	20,9
	166	0,2297	0,0194	0,0433	0,0211	2,05	11,9	5,74	27,6
	258	0,2061	0,0251	0,0604	0,0276	2,19	13,8	5,63	23,3
	334	0,1913	0,0285	0,0706	0,0322	2,19	12,9	5,32	23,7
	426,5	0,1748	0,0323	0,0820	0,0373	2,20	12,2	5,44	24,9
	501	0,1604	0,0363	0,0940	0,0397	2,37	12,1	5,91	27,3
	594	0,1475	0,0382	0,0997	0,0469	2,13	11,6	6,17	29,0
	669	0,1401	0,0403	0,1060	0,0481	2,20	11,1	5,59	29,5
	762	0,1312	0,0416	0,1099	0,0531	2,07	10,6	5,54	30,5
	882	0,1204	0,0444	0,1183	0,0555	2,13	10,1	5,56	32,6
	1005	0,1067	0,0477	0,1282	0,0593	2,16	10,1	5,94	37,6
					Средн.	2,13		5,69	
60	0	0,3050	0,0010	—	—	—	—	—	—
	15	0,2809	0,0053	0,0129	0,0112	1,15*	55,0	18,7	64,0
	30	0,2569	0,0097	0,0261	0,0220	1,19*	57,0	20,1	73,8
	45	0,2379	0,0144	0,0402	0,0269	1,49	55,1	20,6	77,1
	60	0,2244	0,0185	0,0525	0,0281	1,87	51,0	19,6	76,1
	75	0,2088	—	—	—	—	50,4	20,2	81,6
	90	0,1986	0,0231	0,0663	0,0401	1,65	47,0	19,5	81,3
	105	0,1865	0,0260	0,0750	0,0435	1,72	46,7	19,8	86,1
	120	0,1781	0,0276	0,0798	0,0471	1,69	44,7	19,4	86,7
	135	0,1678	0,0303	0,0879	0,0493	1,78	44,1	19,8	92,0
	150	0,1595	0,0323	0,0939	0,0516	1,82	43,1	19,9	95,4
	166	0,1514	0,0341	0,0993	0,0543	1,83	42,1	20,1	99,1
	180	0,1448	0,0359	0,1047	0,0555	1,89	41,3	20,0	103
	195	0,1393	0,0367	0,1071	0,0586	1,83	40,1	20,0	104
	240	0,1269	0,0394	0,1152	0,0729	1,59	36,4	19,1	107
					Средн.	1,74		19,8	

Таблица 1 (*продолжение*)

Температура, °С	t	$[Ca(ClO_3)_2]$	$[Ca(ClO)_2]$	Уменьшение концентрации M гипохлорита за время t		$\frac{ClO'_3}{O_2}$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^2$	$k_3 \cdot 10^2$
				Вследствие распада					
				хлоратного	кислородного				
70	0	0,3008	0,0010	—	—	—	—	—	—
	4	0,2791	0,0043	0,0099	0,0118	0,84*	187	64,6	229
	8	0,2617	—	—	—	—	174	62,1	222
	12,5	0,2435	0,0126	0,0348	0,0225	1,55	169	61,4	232
	16	0,2268	0,0156	0,0444	0,0296	1,50	176	67,8	317
	20	0,2158	0,0184	0,0522	0,0328	1,59	166	65,7	261
	24	0,2028	0,0220	0,0630	0,0350	1,80	164	66,9	276
	28,5	0,1952	—	—	—	—	151	63,1	262
	32	0,1842	0,0257	0,0741	0,0425	1,74	153	65,8	288
	36	0,1768	0,0274	0,0792	0,0448	1,77	147	64,8	292
	40	0,1697	0,0296	0,0858	0,0453	1,89	143	64,2	296
	44	0,1607	0,0304	0,0882	0,0519	1,70	142	65,8	323
	48	0,1530	0,0321	0,0933	0,0545	1,71	136	66,9	330
	56	0,1429	0,0346	0,1008	0,0571	1,77	133	66,0	339
	64	0,1324	0,0378	0,1108	0,0680	1,62	128	68,1	365
	71,7	0,1255	—	—	—	—	122	64,7	367
	84	0,1117	0,0407	0,1191	0,0700	1,70	118	67,0	414
					Средн.	1,70		65,3	

* Помеченные звездочкой соотношения при определении средней величины отброшены, как резко выделяющиеся.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальный материал и соответствующие ему расчеты приведены в табл. 1 и 2.

В табл. 1 и 2 приняты следующие обозначения: t — время от начала опыта в часах, $[Ca(ClO)_2]$ — молярная концентрация гипохлорита кальция, $[Ca(ClO_3)_2]$ — молярная концентрация хлората кальция, ClO'_3/O_2 — соотношение количеств гипохлорита, разложившегося с образованием хлората и кислорода, k_1, $k_{1,5}$, $k_{1,7}$, k_2, k_3 — константы скорости, рассчитанные по уравнениям реакций первого, второго, третьего и соответственных дробных порядков (их размерность по порядку: 1/час, $л^{0,5}/моль^{0,5}час$; $л^{0,7}/моль^{0,7}час$; л/моль час и $л^2/моль^2час$.

Соотношение количеств гипохлорита кальция, разложившегося с образованием хлорита и кислорода, рассчитаны, исходя из положения, что ион хлорита может образоваться лишь из трех ионов гипохлорита ($3ClO' \rightarrow ClO_3' + 2Cl'$).

Константы скорости, равно как и все другие кинетические данные, рассчитаны по уравнению

$$k = \frac{1}{(n-1)t}\left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right),$$

где k — константа скорости, t — время в часах, a — начальная концентрация гипохлорита кальция в моль/л, c — концентрация гипохлорита кальция в г-мол./л во время t, n — показатель порядка реакции.

Кинетические расчеты по экспериментальным данным показывают, что разложение гипохлорита кальция в щелочном растворе в отсутствие

Таблица 2

Разложение раствора гипохлорита кальция, содержащего взвешенную гидроокись кальция при 40, 50, 60 и 70° С

Температура, °С	t	$[Ca(ClO)_2]$	$[Ca(ClO_3)_2]$	Уменьшение концентрации M гипохлорита за время t — Вследствие распада — хлоратного	Уменьшение концентрации M гипохлорита за время t — Вследствие распада — кислородного	$\frac{ClO'_3}{O_2}$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{1,5} \cdot 10^4$	$k_{1,7} \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$k_3 \cdot 10^3$
40	0	0,2941	0,0050	—	—	—	—	—	—	—	—
	335	0,2533	0,0142	0,0276	0,0132	2,09	4,45	8,60	1,06	1,63	5,99
	671	0,2199	0,0213	0,0489	0,0253	1,94	4,33	8,65	1,13	1,71	6,79
	1002	0,1945	0,0262	0,0636	0,0360	1,77	4,12	8,44	1,13	1,74	7,42
	1419	0,1645	0,0321	0,0813	0,0483	1,68	4,09	8,79	1,19	1,89	8,94
	2185	0,1280	—	—	—	—	3,80	8,74	1,22	2,02	11,3
					Средн.	1,87		8,64			
50	0	0,2941	0,0050	—	—	—	—	—	—	—	—
	90	0,2543	0,0139	0,0267	0,0131	2,04	16,1	30,9	4,06	2,17	44,2
	166	0,2286	0,0193	0,0429	0,0226	1,90	15,2	29,9	3,92	2,28	39,5
	239	0,2035	0,0246	0,0588	0,0318	1,85	15,4	31,2	4,20	2,66	37,9
	594	0,1315	0,0378	0,0984	0,0642	1,55	13,5	30,8	4,29	3,90	27,4
	762	0,1061	0,0417	0,1101	0,0779	1,41	13,4	32,2	4,61	5,07	24,7
					Средн.	1,75		31,0			
60	0	0,3050	0,0010	—	—	—	—	—	—	—	—
	30	0,2557	0,0102	0,0276	0,0217	1,27	58,7	111	—	21,0	76,1
	60	0,2190	0,0181	0,0513	0,0347	1,48	55,2	109	—	21,4	84,4
	75	0,2027	0,0223	0,0649	0,0374	1,74	54,4	109	—	22,1	90,6
	90	0,1899	0,0242	0,0706	0,0445	1,59	52,5	108	—	22,3	94,2
	105	0,1769	0,0271	0,0793	0,0488	1,63	51,8	108	—	22,6	101
	120	0,1657	0,0288	0,0844	0,0549	1,54	50,7	108	—	22,9	107
	150	0,1458	0,0324	0,0962	0,0630	1,53	49,1	108	—	23,9	121
	166	0,1365	0,0335	0,0995	0,0690	1,44	48,3	108	—	24,4	129
	195	0,1185	0,0371	0,1113	0,0752	1,48	48,4	112	—	26,4	155
	240	0,1028	0,0396	0,1188	0,0834	1,42	45,2	109	—	26,9	174
					Средн.	1,51		109			
70	0	0,3008	0,0010	—	—	—	—	—	—	—	—
	8	0,2557	0,0094	0,0252	0,0199	1,27	202	386	49,8	73,1	265
	16	0,2234	—	—	—	—	185	370	47,9	72,0	340
	20	0,2102	0,0190	0,0540	0,0366	1,48	178	358	47,2	71,6	291
	24	0,1972	0,0195	0,0555	0,0481	1,15	175	357	47,5	70,7	307
	28,5	0,1836	—	—	—	—	173	358	47,9	74,4	327
	32	0,1758	0,0247	0,0711	0,0539	1,32	167	401	47,2	73,8	334
	40	0,1591	—	—	—	—	158	342	46,5	74,0	355
	44	0,1509	0,0295	0,0855	0,0644	1,33	156	341	46,7	71,2	376
	64	0,1194	0,0352	0,1026	0,0788	1,30	144	335	47,1	78,9	464
	71,7	0,1090	0,0370	0,1080	0,0838	1,29	141	336	47,8	81,6	513
					Средн.	1,31			47,6		

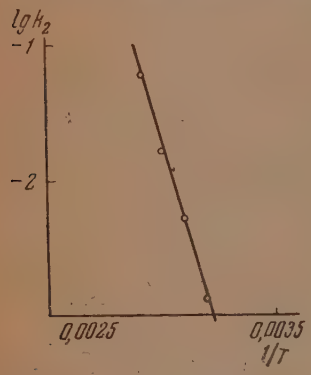
взвеси гидроокиси кальция, т. е. твердой фазы, протекает как реакция второго порядка. Это полностью подтверждается также при сравнении периодов полураспада, определенных графически по кинетическим кривым с рассчитанными аналитически по уравнению периода полураспада для реакции второго порядка (табл. 3).

Таблица 3

Периоды полураспада гипохлорита кальция в щелочном растворе

Раствор	°С	Период полураспада в часах, определенный	
		графически	аналитически
Отфильтрованный	40	2065	2069
»	50	595	597,5
»	60	162	165
»	70	51	51
Со взвесью $Ca(OH)_2$	40	1730	1775
То же	50	500	495
» »	60	138	137,5
» »	70	44	43,5

Сам процесс разложения состоит из двух параллельных химических реакций — хлоратного и кислородного разложения гипохлорита кальция. Есть основание утверждать, что при постоянной температуре соотношение количеств хлоратно и кислородно разлагающегося гипохлорита является постоянной величиной. Некоторое отклонение от средней величины наблюдается лишь в начальной стадии процесса — до разложения примерно 15—20% всего гипохлорита (табл. 1,50—70° С). На этом этапе более резко проявляется кислородное разложение.



Зависимость скорости реакции самопроизвольного разложения фильтрованного раствора гипохлорита кальция от температуры

С повышением температуры соотношение хлоратно и кислородно разложившихся количеств гипохлорита кальция уменьшается с 2,25 : 1 при 40° С до 1,70 : 1 при 70°С, т. е. постепенно усиливается кислородное разложение.

На основании рассчитанных констант скорости разложения гипохлорита определены температурные коэффициенты реакции:

$$\gamma 50°/40° = 3{,}60;\ \gamma 60°/50° = 3{,}48 \text{ и } \gamma 70°/60° = 3{,}30$$

Взаимосвязь между температурой и скоростью реакции показана на рисунке.

По уравнению Аррениуса

$$\lg \frac{k_2''}{k_2'} = \frac{E}{2{,}303R} \frac{T'' - T'}{T''T'}$$

(где k_2 — константа скорости, T — температура °К, R — газовая константа кал/г-мол. 1°, E — энергия активации кал/г-мол.) (рассчитаны значения энергии активации для реакции разложения (табл. 4).

На основании расчетных данных, а также опираясь на неизменность pH раствора в процессе разложения гипохлорита кальция, можно утверждать, что разложение гипохлорита кальция в щелочном растворе протекает так же, как и аналогичное разложение гипохлорита щелочных металлов, т. е. в виде трех параллельных бимолекулярных реакций второго порядка [5]:

$$ClO' + ClO' = 2Cl' + O_2, \qquad (I)$$

$$ClO' + ClO' = ClO_2' + Cl' \qquad (II)$$

и

$$ClO_2' + ClO' = ClO_3' + Cl' \qquad (III)$$

Лимитирующими скорость являются реакции (I) и (II), поскольку (III) протекает значительно быстрее первых двух [5].

Таблица 4

Энергия активации разложения фильтрованного гипохлорита кальция

Температурный интервал в °С	Энергия активации кал/г-мол.
40—50	25 800
50—60	26 700
60—70	27 100
40—70	26 500

Зависимость скорости самопроизвольного разложения от концентрации гипохлорита кальция в фильтрованном растворе может быть выражена уравнением

$$-\frac{d\,(ClO')}{dt} = k\,[ClO']^2$$

Имея в виду достаточную четкость полученного экспериментального и расчетного материала, говорить о каталитическом воздействии на процесс самопроизвольного разложения ионов Cl′ [9, 10], на наш взгляд, нецелесообразно. Это тем более основательно, что даже ионная сила раствора в процессе самопроизвольного разложения гипохлорита не может заметно меняться, поскольку одновалентные анионы гипохлорита переходят также в одновалентные анионы хлората и хлорида. Следовательно, не может быть даже заметного солевого эффекта, который можно было бы принять за каталитическое воздействие.

Разложение гипохлорита кальция в щелочном растворе в присутствии взвеси $Ca(OH)_2$ протекает сложнее, чем в гомогенной системе. Экспериментальные данные и расчеты по ним (табл. 2) показывают, что суммарный порядок реакции — величина дробная ($n = 1{,}5 \div 1{,}7$). Дробность степени подтверждается также при сравнении периодов полураспада, рассчитанных по уравнению периода полураспада для реакции порядка 1,5 и 1,7 с величинами, определенными графически (табл. 3). Поскольку хлоратное разложение протекает практически так же, как и в фильтрованном растворе, а кислородное идет заметно интенсивнее, есть основание допустить, что кроме трех реакций гомогенного распада появляется еще одна — каталитическое кислородное разложение гипохлорита на поверхности твердой фазы — $Ca(OH)_2$. Такое утверждение легко объясняет некоторое уменьшение суммарного порядка реакции разложения, поскольку порядок гетерогенных каталитических реакций всегда бывает низким ($n = 0 \div$).

Здесь же, однако, следует оговориться, что сам процесс разложения может быть и более сложным, на что указывает некоторое непостоянство соотношений количеств хлоратно и кислородно разлагающегося гипохлорита в нефильтрованном растворе (особенно при 40 и 50° С).

ВЫВОДЫ

1. Изучено самопроизвольное разложение гипохлорита кальция в щелочном растворе в интервале 40—70°С. По опытным данным определены порядок реакции, величина констант скорости, температурные коэффициенты, энергия активации.

2. Самопроизвольное разложение гипохлорита кальция в отсутствие твердой фазы протекает как реакция второго порядка; суммарный процесс состоит из трех параллельных бимолекулярных реакций кислородного и хлоратного разложения гипохлорита.

3. При наличии в растворе гипохлорита кальция взвеси гидроокиси кальция, т. е. твердой фазы, суммарный порядок реакции разложения понижается с 2 до 1,5—1,7, что объясняется появлением в процессе разложения четвертой параллельной реакции низкого порядка — реакции каталитического кислородного разложения гипохлорита кальция на поверхности твердой фазы.

4. При постоянной температуре соотношение количеств гипохлорита кальция, разлагающегося с образованием хлората и кислорода, выражается постоянной величиной. С повышением температуры доля кислородно разлагающегося гипохлорита возрастает.

Академия наук Литовской ССР
Институт химии и химической технологии
Вильнюс

Поступила
14.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Маркузе, За реконстр. текстильной пром., 14, 43, 1935.
2. J. Weiss, Zs. anorg. allg. Chem., 192, 97, 1930.
3. P. Pierron, Bull. Soc. chim., 10, 445, 1943; Chem. abstr. 38, 3561, 1944.
4. F. Foerster, F. Jorre, Journ. prakt. chem., 59, 53, 1899.
5. F. Foerster, P. Dolch, Zs. Elektrochem., 23, 137, 1917.
6. R. M. Chapin, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2211, 1934.
7. J. M. Gallart, Anales real soc. españ. fis. y quim., 31, 422, 1933.
8. F. Giordani, E. Mattias, Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli, 34, 137, 1928.
9. A. Skrabal, R. Skrabal, Manatsheft. Chem., 71, 251, 1938.
10. J. M. Gonzalez Barredo, Anales real soc. españ. fis. y quim., 37, 123, 220, 1941; Rev. real acad. cienc, exact., fis. y mat., Madrid, 35, 387, 465, 1941; Chem. abstr., 38, 2554, 3561, 1944; 45, 5008, 1951.
11. J. Ourisson, M. Kastner, Congr. chim. ind. Nancy, 18, 11, 983, 1938.
12. Ф. Тредвелл, Курс аналитической химии, ГОНТИ, М.—Л., 1931; А. Ю. Прокопчик, Диссертация, Ин-т химии и химической технологии, АН Лит. ССР, Вильнюс, 1952.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ПРЕДЕЛЬНОЕ ПЕРЕСЫЩЕНИЕ

А. В. Шлыков и С. В. Горбачев

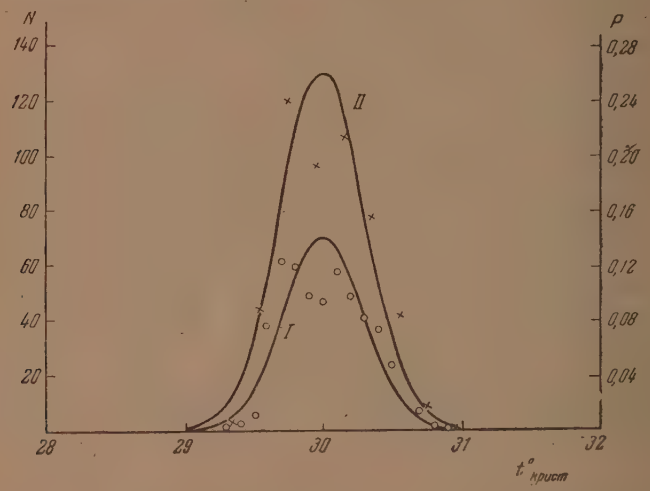
С. В. Горбачевым [1] было показано, что нарушение устойчивости метастабильных систем, в данном случае пересыщенных водных растворов с предельным содержанием соли, зависит от величины той избыточной (положительной или отрицательной) энергии, которую необходимо отвести от флуктуативно возникающих центров кристаллизации, чтобы они получили устойчивость и способность к дальнейшему росту. Следовательно, процесс кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора с предельным пересыщением и сама численная величина предельного пересыщения должны определяться условиями энергетического обмена, в нашем случае скоростью отвода тепла от ампул. Для проверки этого положения необходимо выяснить, как будет изменяться температура кристаллизации азотнокислого калия из его водного раствора с концентрацией $c = 8{,}78$ г-мол/кг [2], заключенного в запаянные ампулы, с изменением скорости охлаждения. Процесс охлаждения ампул может быть разделен — во времени на три стадии: 1) стадию неупорядоченного процесса; 2) стадию регулярного режима; 3) стадию теплового равновесия. При решении поставленной задачи охлаждения ампул с переменной скоростью их охлаждения — первым и третьим режимами можно пренебречь и рассматривать только стадию регулярного режима охлаждения ампул избыточная температура их θ убывает во времени — по экспоненциальному закону:

$$\theta = ke^{-m\tau}.$$

Избыточная температура θ есть разность меду температурой ампул t и температурой охлаждающей среды t_1, т. е. $\theta = t - t_1$, а k — коэффициент пропорциональности. В нашем случае количество воды во внутреннем сосуде было подобрано так, что температура ампул практически следовала за температурой воды внутреннего термостата, в котором они находились, и $t - t_1$ есть просто разность температур между внутренним и внешним сосудами термостата. Величина m есть число, характеризующее скорость охлаждения, и называется темпом охлаждения. Темп охлаждения, как известно, определяется условиями теплообмена, т. е. температурой внешнего термостата, коэффициентом температуропроводности, а также размерами и формой охлаждаемого внутреннего сосуда, заполненного водой. Сами условия теплообмена связаны с значением таких тепловых параметров, как коэффициент теплоотдачи на поверхности охлаждаемого тела, коэффициент теплопроводности и удельный вес охлаждаемой жидкости. Из всех перечисленных факторов наибольшее влияние, при постоянной форме и количестве жидкости во внутреннем сосуде термостата, на скорость охлаждения будет оказывать разность температур между внешним и внутренним сосудами термостата. В соответствии с этим зависимость температуры кристаллизации ампул с концентрацией KNO_3 $c = 8{,}78$ г-мол/кг в водном растворе от скорости их охлаждения находилась следующим образом.

Температура воды во внешнем сосуде поддерживалась постоянной при 20,0° С, а начальная температура воды во внутреннем сосуде, в который опускались ампулы, была примерно равна 100° С. Во внутренний сосуд с кипящей водой быстро переносились 10 ампул, закреплепных в штативе и нагретых до 100° С в водяной бане. Средняя температура кристаллизации этих ампул, как показали предыдущие опыты [2], оказалась равной 30,0° С. После этих опытов температура воды во внутреннем сосуде устанавливались 33—34°С, и в него опускались ампулы с той же концентрацией азотнокислого калия, нагретые до 100°С, при условии, что температура воды во внешнем термостате была постоянной и равной 20,0°С. Вода как во внутреннем, так и во внешнем сосуде тщательно перемешивалась при помощи механических мешалок во всех опытах. Средняя температура кристаллизации по всем этим 10 ампулам из 50 измерений оказалась равной 30,0° С.

Для характеристики воспроизводимости измерений температур кристаллизации и диапазона статистического рассеяния результатов отдельных определений приводится рисунок. По оси абсцисс отложены температуры кристаллизации. По оси ординат указано число случаев из общего



числа 500 опытов, при которых наблюдалась кристаллизация при соответствующей температуре. Если отсчеты температуры делать с точностью до 0,1°, получаются данные, отмеченные кружками. Эти данные описываются кривой Гаусса *I* с мерой точности $h = 0{,}25$. Если отсчеты температуры кристаллизации делать с точностью 0,2°, получаются данные по распределению опытов, отмеченные на рис. 1 крестиками. Они описываются кривой Гаусса *II* с мерой точности $h=0{,}47$. Число соответствующих опытов указывается левой шкалой ординат, вероятности — правой шкалой.

Указанную независимость температуры кристаллизации раствора в ампулах от температуры, до которой они были нагреты, можно было ожидать, так как в случае солей, обладающих резкой метастабильной границей, численная величина предельного пересыщения $\rho=0{,}93$ при самопроизвольной кристаллизации соли из ее пересыщенного раствора не должна зависеть от времени охлаждения раствора до начала кристаллизации или во всяком случае до температур, близких к температуре кристаллизации соли из ее раствора. В таких условиях охлаждения ампул скорость образования центров кристаллизации при температурах, более высоких чем 30,0° С, будет очень мала, и, кроме того, при такой постановке опытов никакого изменения скорости охлаждения не будет. Поэтому для солей, обладающих резкой метастабильной границей при их кристаллизации из пересыщенных растворов, постановка опытов по

определению влияния скорости охлаждения за счет только изменения начальной температуры ампул, опускаемых в термостат, не может привести к выяснению поставленной задачи. В последующих опытах температура воды во внутреннем сосуде устанавливалась 33 —34° С, а температура воды во внешнем сосуде устанавливалась и поддерживалась постоянной: в первом опыте 10,0° С, а во втором 25,0° С. Ампулы с водным раствором KNO_3 и концентрацией $c = 8{,}78$ г-мол/кг, нагретые до 100° С, опускались во внутренний сосуд термостата. В этих опытах разность температур между средней температурой кристаллизации ампул (30,0° С) и температурой внешнего термостата в первом опыте была 20° С, а во втором 5° С. Время охлаждения ампул от 30,8 до 29,6° С в первом случае было примерно равным 2 мин., а во втором — около одного часа. Средняя температура кристаллизации из 500 измерений в первом случае оказалась равной 29,6 а во втором 30,5° С. Опыт с охлаждением ампул от 100° С (температура воды во внутреннем сосуде) был повторен в условиях, когда температура воды во внешнем термостате была постоянной и равной 10,0 и 25,0° С. Средняя температура кристаллизации ампул из 500 измерений осталась прежней и соответственно равной 29,6 и 30,5°С. Результаты исследования явления переохлаждения водных растворов KNO_3 с концентрацией соли $c = 8{,}78$ г-мол/кг дают нам основание сделать вывод, что при самопроизвольной кристаллизации соли из пересыщенного раствора температура ее кристаллизации или, иначе говоря, численная величина предельного пересыщения действительно, в соответствии с взглядами С. В. Горбачева, определяется скоростью отвода тепла от ампул, в которых наблюдается кристаллизация соли из ее пересыщенного раствора.

Это изменение температуры кристаллизации не может быть большим в силу того, что при температурах, более высоких чем 30° С, для солей, обладающих резкой границей метастабильности, время, необходимое для образования устойчивых зародышей, способных вызвать кристаллизацию всего раствора, будет резко возрастать, и для того, чтобы наблюдать значительное изменение температуры кристаллизации ампул, а вместе с ней и значительное изменение численной величины предельного пересыщения, скорость охлаждения должна быть очень малой. При малой скорости охлаждения, что возможно при небольшой разнице между средней температурой кристаллизации ампул и температурой внешнего термостата время «ожидания» до начала кристаллизации в ампулах становится настолько большим, что постановка таких наблюдений в массовом масштабе становится практически невозможной. Увеличивать разность температур между сосудом, в котором находятся ампулы, и внешним термостатом больше 20° С в наших опытах нельзя, ввиду того что скорость охлаждения будет велика, и температура раствора в ампулах не будет следовать за температурой того сосуда, в котором они находятся, и мы не будем знать температуры, при которой начинается процесс кристаллизации в ампулах. Прямые измерения температуры ампул с насыщенным раствором показывают, что для того, чтобы ампулы объемом в 2 см³ и толщиной стенок в 0,2 мм следовали за температурой сосуда, в котором они находятся, необходимо поддерживать разность температур между сосудом, в котором они находятся, и внешним термостатом не более чем 20° С. Во всех последующих опытах мы ориентировались на разность температур между средней температурой кристаллизации ампул и внешним термостатом в 10° С. Осуществление такой разницы в экспериментальном отношении оказывается наиболее простым, и скорость охлаждения ампул такова, что она гарантирует нас от случайного отставания ампул от температуры воды внутреннего сосуда. Время нахождения ампул в среде с температурой около 30° С можно изменять, согласно вышесказанному, не только за счет изменения разности температур между внутренним сосудом и внешним термостатом, но и за счет изме-

нения массы воды в сосуде, в котором они находятся. В наших опытах масса воды во внутреннем сосуде была всегда постоянной и равной 2 л. Постановка опытов с большей массой воды во внутреннем сосуде показала, что при увеличении массы воды до 4 л и при разности температур между средней температурой кристаллизации ампул и температурой внешнего термостата в 10° С ампулы с концентрацией KNO_3 $c = 8{,}78$ г-мол/кг кристаллизуются при средней температуре (из 500 измерений), равной 30,3° С.

ВЫВОДЫ

1. При изучении влияния скорости охлаждения на среднюю температуру кристаллизации солей из их пересыщенных водных растворов, кристаллизующихся в узком интервале температур (1—2° С), необходимо учитывать, что в этих случаях изменение скорости охлаждения определяется не той температурой, до которой нагреты ампулы с раствором, а разностью между средней температурой кристаллизации соли из ее раствора и температурой охлаждающего сосуда.

2. Средняя температура кристаллизации KNO_3 из его водного раствора с концентрацией $c = 8{,}78$ г-мол/кг, а следовательно, и численная величина предельного пересыщения зависят от скорости охлаждения раствора.

Металлургический институт
г. Жданов
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
3.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Исследование явлений возникновения новой фазы. Диссертация, Москва, 1941, стр. 134.
2. С. В. Горбачев и А. В. Шлыков, Журн. физ. химии, 29, 797, 1955.
3. М. А. Михеев, Основы теплопередачи, Госэнергоиздат, М., 1949, стр. 240.

ОБ ОДНОЙ ФОРМУЛЕ ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ АТОМНЫХ ИОНОВ

П. В. Немцев

Известно, что в настоящее время многие потенциалы ионизации вплоть до 8-го электрона почти для всех атомов определены экспериментально.

Таблицы потенциалов ионизации опубликованы во многих справочниках и монографиях, но здесь мы ограничимся рассмотрением только таблицы, приведенной в справочнике [1]. В этой таблице даны потенциалы ионизации от водорода до радия включительно для первых восьми электронов с небольшим пропуском для атомов от порядкового номера $Z = 58$ до $Z = 74$. В отличие от таблицы в цитированном справочнике мы расположим потенциалы ионизации в обратном порядке, начиная с электрона, расположенного вблизи ядра. Нетрудно убедиться в том, что все эти потенциалы ионизации с большой степенью точности (порядка 0,1 %) укладываются в следующую формулу:

$$E_{zn} = E_{nn} + [E_{(n+1)n} - E_{nn}](z - n) + k[z - (n + 1)](z - n), \qquad (1)$$

что дает возможность, предвычислить потенциалы ионизации и экспериментально не наблюденные.

Здесь z и первый индекс вообще — порядковый номер элемента, n — порядковый номер ионизированного электрона, E_{zn} — потенциал ионизации n-го электрона у атома с порядковым номером z, $E_{(n+1)n}$ — потенциал ионизации n-го электрона у атома с порядковым номером $n + 1$, k — коэффициент, численные значения которого мы вычислили для каждого электрона (см. таблицу). Следует отметить, что коэффициент k оказался одним и тем же для всех атомов при ионизации n-го электрона. Приведенная формула потенциалов ионизации (1) показывает, что не все энергии ионизации возможны, а лишь только те, которые обусловлены целыми числами z и n.

Приведем здесь один пример определения потенциала ионизации. Так, потенциал ионизации 3-го электрона у B, порядковый номер 5 и коэффициент $k = 3{,}4125$, на основании формулы (1) будет

$$E_{5,3} = 37{,}695,$$

что находится в полном соответствии со значением $E_{5,3}$, приведенным в таблице и равным 37,70.

Из формулы (1) можно получить известное теоретическое значение энергии

$$E_{z1} = z^2 \qquad (2)$$

в единицах $E_{1,1}$ для потенциалов ионизации последнего ближайшего к ядру электрона.

Заметим, кстати, что последнее соотношение имеет аналогию с другим приближенным экспериментальным законом [2]

$$z = \sqrt{\nu(k)}, \qquad (3)$$

где $\nu(k)$ — волновое число K уровней атомов в единицах Ридберга, что указывает на связь волнового числа $\nu(k)$ с потенциалом ионизации атомов.

Таблица значений коэффициентов k для соответствующих ионизированных электронов

n	k	n	k	n	k	n	k
1	13,54	10	3,772	29	1,115	47	0,912
2	13,538	11	1,62	30	1,137	48	0,937
3	3,4125	12	1,64	31	1,187	49	0,9285
4	3,44	13	1,72	32	1,221	50	0,9578
5	3,548	14	1,762	33	1,251	52	1,0000
6	3,59	15	1,799	34	1,26	53	1,0203
7	3,639	16	1,831	35	1,285	54	1,0395
8	3,671	17	1,869	36	1,321		
9	3,721	18	1,911	46	1,65		

Следует указать, что небольшое количество потенциалов ионизации электронов с порядковыми номерами n от 19 до 28 и от 37 до 45 главным образом для внешних электронов не укладываются в данную схему.

Трудно думать, что имеется ошибка наблюдений: скорее всего, здесь мы встречаемся с некоторыми новыми особенностями ионизации.

Печерский филиал ВУГИ
Воркута

Поступила
24.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

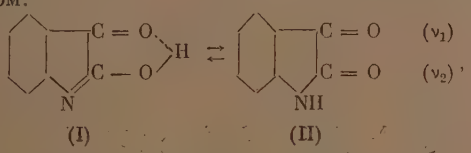
1. Д. Кэй и Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, Москва, ИИЛ, 1949.
2. Е. Кондон и Г. Шортли, Теория атомных спектров, Москва, ИИЛ, 1949.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ИЗАТИНА И ЕГО СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Д. Н. Шигорин

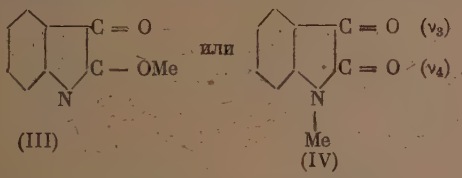
Исследованию химического строения изатина и его солей посвящено большое число работ. В последнее время строение этих соединений изучалось А. Н. Несмеяновым [1] и А. Е. Арбузовым с сотрудниками [2]. В указанных работах сделаны крупные шаги по выяснению химического строения изатина и его солей, но все же полного решения эта проблема не получила.

В настоящей работе нами изучалось химическое строение изатина и его солей методом инфракрасных спектров поглощения. Метод инфракрасных спектров поглощения позволяет однозначно решить вопрос о структуре этих соединений. Если бы изатин существовал в виде двух таутомерных форм:



то для (I) формы наблюдалась бы лишь одна частота валентного колебания C = O... и полоса валентного колебания группы O—H..., в то время как для (II) наблюдались бы две частоты, соответствующие валентным колебаниям двух групп C=O (ν_1, ν_2) и полоса валентного колебания группы N — H. В этом случае группы C=O и N — H образуют пептидную группировку с ее характерным проявлением в колебательном спектре [3, 4].

В случае солей изатина



вопрос о их строении может быть также решен при помощи инфракрасных спектров поглощения. В спектре структуры (III) должна наблюдаться одна частота валентного колебания группы C=O, а в спектре структуры (IV) — две частоты, соответствующие двум группам C=O (ν_3 и ν_4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

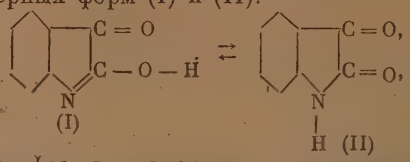
Нами были измерены инфракрасные спектры поглощения твердого изатина, жидкого и парообразного, а также в различных растворителях в области от 2,5 до 10 μ. Химически чистый изатин был получен в готовом виде, подвергался несколько раз кристаллизации из различных растворителей и имел $t_{пл}$=198,5°. Спектры получены на инфракрасном спектрометре ИКС-1 с призмами из фтористого лития и каменной соли. Спектр паров был получен в кварцевой кювете (длиной 180 мм), окошки которой дополнительно обогревались.

Были измерены инфракрасные спектры натриевой, серебряной и ртутной солей изатина в твердом виде. Соли были приготовлены согласно литературным указаниям [2]. Основные частоты исследованных соединений приведены на рис. 1 и в таблице.

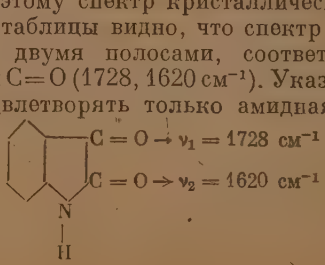
Соединение	ν (N—H) см⁻¹	ν_1 (C=O) см⁻¹	ν_2 (C=O...) см⁻¹
Изатин Кристалл	3195 (10,Ш)	1728 (10,Р)	1620 (10,Ш
Жидкий расплав (t = 200°C)	3300 (10,Р)	1734 (10,Р)	1625 (10,Ш
Пары (t = 280°C)	3465 (10,Р)		
Изатин + диоксан (насыщенный раствор)	3210 (10,Ш)	1735 (10,Р)	1625 (10,Ш
Изатин + ацетон (насыщенный раствор)	3215 (10,Ш)	1740 (10,Р)	1625 (10)
Изатин + этиловый спирт (насыщенный раствор)	Накладывается на полосу O—H	1735 (10,Р)	1620 (10)
Изатин + пиридин (насыщенный раствор)	Разреш. плохо, вследствие перекрывания полосами C—H групп	1730 (10,Р)	1625 (10)
Натриевая соль изатина кристалл		1695	
То же + вода		Отсутств.	
Серебряная соль изатина кристалл		1735	
Ртутная соль изатина кристалл			1665

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ИЗАТИНА

Если допустить, что изатин в растворах и расплавах существу в виде двух таутомерных форм (I) и (II):

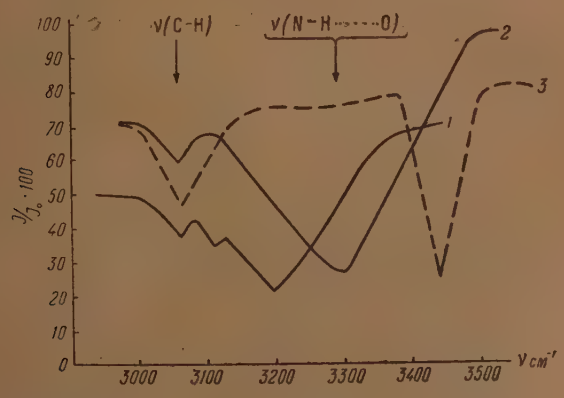


то в кристаллическую фазу выпадает лишь одна термодинамически бол устойчивая форма. Поэтому спектр кристаллического изатина относит к одной из форм. Из таблицы видно, что спектр кристаллического из тина характеризуется двумя полосами, соответствующими валентн колебаниям двух групп C=O (1728, 1620 см⁻¹). Указанным эксперименталь ным данным может удовлетворять только амидная форма изатина:



Полоса поглощения 3195 (10,III) кристаллического изатина несомненно характеризует группу N — H, включенную в своеобразную пептидную группировку. Аналогичные полосы для группы N — H нами наблюдались в различных полиамидах [3, 4], а также в других подобных соединениях, исследованных в литературе [5—7].

Полоса валентного колебания группы N — H размыта и резко смещена в сторону длинных волн. Значение частоты валентного колебания свободной группы N — H равно 3465 см$^{-1}$. В этом случае смещение достигает 3465—3195 = 270 см$^{-1}$, в то время как частота валентного колебания свободной группы OH имела бы значение ~ 3620 см$^{-1}$.

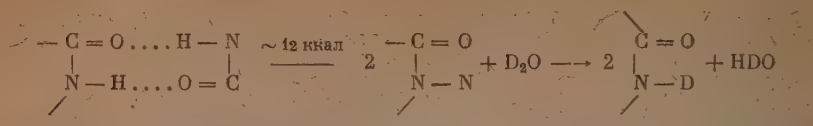


Инфракрасные спектры поглощения в области валентных колебаний групп CH и N—H изатина. *1* — в парообразном состоянии (t = 260°C); *2*—в жидком; *3* — в кристаллическом

Можно предполагать, что молекулы изатина в кристалле димеризованы. В расплаве (t = 200° C) молекулы, образующие димер, располагаются на большом расстоянии, прочность водородных связей уменьшается, а поэтому частота валентного колебания смещается в сторону коротких волн и достигает значения 3300 см$^{-1}$. Соответствующие изменения наблюдаются также в области частот групп C=O. В парах (t=280° C) димеры почти полностью распадаются на отдельные молекулы, частоты водородных связей разрываются, что соответствует резкому повышению частоты валентного колебания группы N — H (3465 см$^{-1}$). Следует отметить, что при переводе изатина из твердого состояния в парообразное резко меняется его окраска (становится слабо розовой), что говорит о смещении полос поглощения в электронном спектре в сторону коротких волн. Такое изменение окраски вызвано нарушением водородных связей, которые в изатине в сильной мере влияют на перераспределение π-электронной плотности в молекуле. Этот вопрос нами рассмотрен в другой работе [8—10].

Наличие ассоциатов в кристаллическом изатине и его насыщенных растворах — диоксане, ацетоне, этиловом спирте и пиридине — также доказывается слабой обменоспособностью групп N — H изатина на дейтерий. Нами было обнаружено, что изатин и другие соединения, содержащие пептидные группы, существующие в виде ассоциатов, очень трудно обменивают водород на дейтерий. В обычных условиях в диоксановом растворе обмен проходит не более чем на 5—7%. Трудность обмена объясняется тем, что требуется значительная затрата энергии (~ 12 ккал)

на разрыв двух водородных связей в пептидном двойнике:

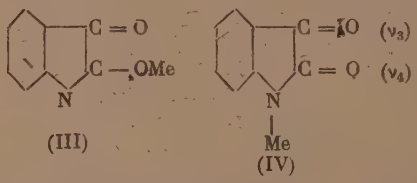


Кроме того, понижение обменоспособности атома водорода в пептидной группе также обусловлено уменьшением электроотрицательности атома азота в результате его взаимодействия с карбонильной группой. Инфракрасные спектры растворов изатина в диоксане, ацетоне, этиловом спирте и пиридине показывают, что полоса группы N — H и полосы групп C=O мало меняются в растворах по сравнению с кристаллическим состоянием. Эти данные говорят о том, что изатин в твердом и жидком состояниях, а также в исследованных растворителях, существует в виде амидной формы. Неспособность изатина к образованию энольной формы в заметных количествах объясняется неэффективностью π-электронного взаимодействия в бицикле (I) с нечетным числом π-электронов. Большое значение дипольного момента изатина $\mu=5{,}72$ D [11] в диоксане также подтверждает амидное строение изатина.

Результаты рентгеноструктурного анализа [20] также подтверждают амидное строение изатина и его двойниковую ассоциацию. Интегральная интенсивность полосы валентного колебания группы NH... в 10—12 раз увеличена по сравнению с интенсивностью полосы свободной N—H, что говорит о существенной деформации последней при образовании комплекса.

ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ СОЛЕЙ ИЗАТИНА

Метод инфракрасных спектров поглощения, как отмечалось выше, позволяет решить вопрос о строении солей изатина. В инфракрасных спектрах поглощения натриевой, серебряной и ртутной солей изатина наблюдается одна полоса, характеризующая валентное колебание группы C=O, что может быть только в том случае, если соли имеют строение (III).

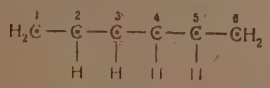


Если бы соли имели строение (IV), то в спектре наблюдались две полосы, соответствующие двум группам C=O. Наши данные подтверждают строение солей изатина, соответствующее формуле (III).

Весьма интересен тот факт, что частота валентного колебания группы C=O в солях изатина изменяет свое значение в зависимости от природы металла.

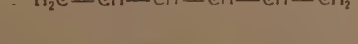
Влияние природы металла на изменение электронной плотности в связи C=O передается через всю систему атомов, связанных между собою π-электронным взаимодействием. Представления о природе взаимного влияния в молекулах с сопряженными связями нами были рассмотрены в других работах [15—17]. Их сущность состоит в следующем. Характер взаимодействия (движения) валентных электронов, распределение электронной плотности в молекуле связаны определенным образом с порядком химической связи атомов, их природой и взаимным влиянием. Порядок химической связи атомов, образующих молекулу, включает в себя последовательность сцепления определенного количества атомов и их

пространственное расположение относительно друг друга. Изменение порядка химической связи атомов (этан, этилен, ацетилен и бензол) приводит к коренному изменению в распределении электронной плотности в молекуле как по величине, так и по характеру распределения ее в пространстве по отношению к атомам. Для познания природы взаимного влияния атомов весьма важно учесть свойства валентных электронов (σ, π) и их изменение в направлении $\sigma \rightarrow \pi$ или $\pi \rightarrow \sigma$, проявляющееся при наличии определенного порядка химической связи атомов



Распределение π-электронной плотности в значительной мере определяется особенностями порядка химической связи атомов: числом и природой соседей, а также их пространственным расположением. Например, имеется следующая цепь с π-электронным взаимодействием.

В этой цепи π-электроны атомов углерода, кроме крайних, одновременно взаимодействуют с двумя соседями. Поэтому, естественно, наибольшая электронная плотность будет у крайних атомов. В силу этого π-электрон атома C_2 будет во много раз сильнее взаимодействовать с C_1, чем с C_3. Таким образом наличие «богатого» электронной плотностью крайнего соседа приведет к ослаблению взаимодействия атома C_2 с C_3. Тогда это послужит причиной усиления взаимодействия C_3 с C_4, а это, в свою очередь, ослабит взаимодействие π-электрона атома C_4 с π-электроном атома C_5. Поэтому взаимодействие C_5 с C_6 будет таким же сильным, как и взаимодействие C_1 с C_2. Таким образом мы получим периодическое чередование в распределении π-электронной плотности в системе, что может быть отражено формулой



Несомненно, при этом изменится в какой-то мере также распределение σ-электронной плотности. С увеличением длины цепи характер распределения электронной плотности постепенно меняется.

Явлению периодического чередования электронных плотностей в полиметиновых углеводородах в органической химии соответствует понятие о «сопряженных связях».

Анализ большого числа экспериментальных фактов позволяет выделить некоторые основные типы электронных взаимодействий в молекулах, проявляющихся при наличии определенного порядка химической связи атомов и их природы.

1. Взаимодействие электронов, связанное с индуктивным их смещением вдоль цепи молекулы. Это явление, в чистом виде, наблюдается в соединениях с σ-связями и быстро затухает вдоль цепи. Смещение электронов обязательно связано с изменением их энергии, при котором происходит не только количественное перераспределение электронной плотности, но и изменение ее распределения в пространстве по отношению к ядрам, т. е. в конечном счете приводит к изменению валентных состояний атомов в соединении.

2. Тип электронного взаимодействия, связанный с одновременным участием π-электрона атома во взаимодействии с π-электронами нескольких соседних атомов. В этом случае порядок химической связи атомов: число соседей, их пространственное расположение и природа, определяет распределение π-электронной плотности в молекулу.

Принцип взаимодействия π-электронов с антипараллельными спинами в молекуле состоит в том, что существующая максимальная энергия их взаимодействия при изменении числа соседей, их геометрического

расположения или природы распределяется так, что усиление взаимодействия с одним из соседей приводит к ослаблению с другими (принцип периодического взаимодействия π-электронов).

3. Следующий тип электронного взаимодействия проявляется в одновременном взаимодействии π-электрона атома не только с π-электронами соседних атомов, но также с *p*-электроном «неподеленной электронной пары» соседнего атома (анилин, фенол и т. п.). Участие неподеленных электронных пар связано с существенным изменением их энергетических состояний при включении атома в молекулу. При образовании химических связей часть валентных (ранее неспаренных) электронов в молекуле занимают молекулярные орбиты; другая часть валентных электронов может оставаться в остове атома. Оставшиеся электроны в атоме при его возбуждении могут занимать более высокие энергетические подуровни, которые раньше в атоме занимались электронами, образующими химические связи. Энергия возбуждения зависит от валентного состояния атома. При возбуждении неподеленных электронных пар, повидимому, происходит уменьшение энергии их взаимодействия между собою, при сохранении ориентировки спинов. Величина отрицательного избыточного заряда на атоме определяет в значительной мере энергию возбуждения электронной пары.

4. Четвертый тип электронного взаимодействия связан с одновременным взаимодействием π-электрона атома с π-электронами соседних атомов и с соседним атомом, обладающим избыточной электронной плотностью, т. е. с деформированным облаком σ-электронов (σ→π), участвующих в образовании сопряженной σ-связи (толуол, металлические производные трифенилметанового ряда $>\overset{-\delta}{C}-\overset{+\delta}{Na}$ и т. п.).

Этому типу электронного взаимодействия соответствует понятие о σ- и π-сопряжений, предложенное А. Н. Несмеяновым [1]. Наши экспериментальные результаты, полученные в других работах [17—18], а также в этой, показывают, что этот тип взаимодействия осуществляется между деформированным σ-электронным облаком (в направлении σ→π) и π-электронным облаком. Наиболее эффективно это взаимодействие проявляется в том случае, когда оси π-электронного облака с деформированной составляющей σ-электронного облака параллельны между собой. Однако для выполнения этого условия необходимо, чтобы ось недеформированного σ-электронного облака лежала в плоскости, перпендикулярной оси π-электронного облака. В работах [1] допускается взаимодействие недеформированного σ-электронного облака с π-электронным облаком. Поэтому наши выводы о геометрических условиях σ- и π-взаимодействия прямо противоположны выводам, сделанным в других работах [1].

5. Характерным типом электронного взаимодействия является случай, обратный четвертому, когда к атому, содержащему π-электрон, обращен положительный конец диполя, т. е. он связан с атомом, у которого электронная плотность уменьшена. В рассматриваемом случае π-электрон атома не может взаимодействовать с соседним атомом, у которого уменьшена электронная плотность. Электроны, образующие сопряженную σ-связь, смещены в сторону электроотрицательного атома (трихлортолуол, галоидопроизводные трифенилметанового ряда и т. п.).

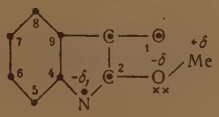
6. В химии играет большую роль тип электронного взаимодействия, связанный с передачей электронов одним атомом в общее пользование двум, трем и более соседним атомам с образованием общих молекулярных орбит (CO_3^{--}, гуанидоний, комплексные соединения — трансвлияние и т. п.).

7. Важным типом электронного взаимодействия в молекулах является взаимодействие, возникающее при включении атомов металла и водорода (легко отдающих свои валентные электроны в общее пользование) в систему связей с π-электронным взаимодействием. Сюда относятся: важный и обширный класс внутрикомплексных соединений, огромное число

веществ с сопряженными связями, имеющих внутримолекулярную водородную связь (окси- и аминопроизводные антрахинона, окси- и аминоазосоединения, тополоны и др.) [17—19]. В основе рассматриваемых типов электронных взаимодействий лежит принцип периодического взаимодействия π-электронов, исключающий представление об образовании химических связей только парами электронов, а также их насыщаемость, сводящуюся только к парному «спариванию» спинов электронов.

Рассмотренные типы электронных взаимодействий в значительной мере вскрывают природу взаимного влияния атомов в огромном числе случаев.

Изложенные здесь кратко представления на природу взаимного влияния атомов и групп, в соединениях применимы к анализу экспериментальных результатов, полученных при исследовании инфракрасных спектров поглощения изатина и его солей. Выше было отмечено, что наши экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что атом металла в солях изатина соединен с атомом кислорода, а не с атомом азота. Природа металла существенно влияет на распределение электронной плотности во всей молекуле, что отражается на значении частоты валентного колебания группы C=O, непосредственно не связанной со связью — O—Me. В случае серебряной соли $\nu(C = O) = 1734$ см$^{-1}$, а для натриевой соли $\nu(C = O) — 1695$ см$^{-1}$. Изображенная ниже электронно-структурная формула изатина наиболее правильно позволяет применить изложенные выше представления к объяснению особенностей химического строения солей изатина:



● — точками изображены проекции π-электронных облаков, ×× — «неподеленная пара»; σ — доли заряда. Способ изображения стрелками в принципе не пригоден для отражения взаимного влиния в молекулах с сопряженными связями. Он совсем не отражает особенностей взаимодействия π-электронов в этих системах. Стрелочный способ может быть использован лишь в случае соединений с σ-связями, где действительно взаимное влияние проявляется в смещении зарядов.

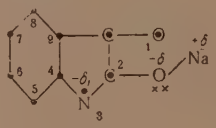
В соединениях с сопряженными связями, в которых основную роль играет π-электронное взаимодействие, для взаимного влияния характерно не смещение π-электронов, а деформация их электронных облаков и соответствующее изменение их энергетического состояния, а также перераспределение их электронной плотности в соответствии с изменением порядка химической связи атомов (изменение числа соседей, их природы и геометрического расположения).

В солях изатина π-электрон атома $_2$C одновременно взаимодействует с π-электроном атома азота и в некоторой мере с π-электроном атома $_{10}$C и атомом кислорода, обладающим избыточной электронной плотностью. Каков характер взаимодействия π-электрона атома $_2$C с атомом кислорода, мы точно не знаем. В данном случае имеются две возможности: взаимодействие π-электрона $_2$C с деформированным σ-электроном ($\sigma \rightarrow \pi$), участвующим в образовании связи O — Me или с *p*-электроном «неподеленной пары» атома кислорода. В том и другом случае решающую роль играет величина диполя, величина избыточного заряда на атоме кислорода, определяемая природой металла.

Чем больше смещение σ-электронов в связи $\overset{-\delta}{O} — \overset{+\delta}{Me}$, тем сильнее их деформация в направлении $\sigma \rightarrow \pi$. С другой стороны, чем больше избыточная электронная плотность на атоме кислорода, тем сильнее изме-

нится энергия «неподеленной» пары электронов, занимающих данный подуровень. Очевидно, что при этом их энергия возбуждения снизится, что приведет к повышению их активности при взаимодействии с π-электроном соседнего атома $_2C$.

В случае натриевой соли связь $\overset{-\delta_1}{O}-\overset{+\delta_1}{Na}$ более полярна, чем связь $\overset{-\delta_2}{O}-\overset{+\delta_2}{Ag}$ в серебряной соли. Поэтому следует ожидать значительно более сильного взаимодействия атома кислорода с π-электроном $_2C$ в натриевой соли по сравнению с серебряной солью. Такое резкое различие во взаимодействии атома кислорода с π-электроном атома $_2C$, определяемое природой металла в указанных солях, приводит к изменению валентных состояний атомов (особенно атома азота) и иному распределению электрона плотности во всей молекуле.



В натриевой соли изатина вследствие усиленного взаимодействия π-электрона атома $_2C$ с атомом кислорода ($_1O$) происходит ослабление его взаимодействия с π-электроном атома азота. Таким образом, в натриевой соли изатина атом азота обладает большей электронной плотностью (его электроотрицательность повышена по сравнению с изатином или его серебряной солью). Правда, его электронная плотность частично используется для усиления взаимодействия с π-электроном атома $_4C$. В свою очередь, это вызовет ослабление взаимодействия π-электрона атома $_4C$ с π-электроном атома $_9C$, что неизбежно приведет к усилению взаимодействия $_9C$ с $_{10}C$ и $_8C$. Таким образом, электронная плотность в связи $_{10}C - _{11}O$ уменьшится, что служит причиной снижения частоты валентного колебания карбонильной группы. В серебряной соли изатина это выражено весьма слабо в силу малой полярности связи O — Ag. Частота валентного колебания группы $_{10}C - _{11}O$ практически остается такой же, что и в изатине. Следовательно, электронная плотность (электроотрицательность) на атоме азота в серебряной соли изатина примерно такая же, что в молекуле изатина. Таким образом в солях изатина валентное состояние атома азота изменяется в зависимости от природы металла. Эти изменения валентных состояний атомов (N, O) находят свое отражение в химическом поведении указанных солей. Натриевая соль алкилируется с образованием N-алкилизатина, а серебряная — с образованием, в основном, O-алкилизатина.

Итак, существенные изменения валентных состояний атомов азота и кислорода в солях изатина, обусловленные различной природой металла, приводят к изменению порядка присоединения алкильного радикала к молекулам этих солей. Изменение порядка присоединения алкильного радикала к молекулам солей изатина, в зависимости от природы металла, было ранее рассмотрено А. Н. Несмеяновым и для обозначения такого рода явлений им было введено понятие «переноса реакционного центра» [1]. По А. Н. Несмеянову, реакция присоединения алкила к натриевой соли изатина, по сравнению с серебряной, идет с переносом реакционного центра. Основываясь на этих представлениях, А. Н. Несмеянов пришел к правильному заключению об одинаковом строении натриевой и серебряной солей изатина, что также подтверждает наше исследование инфракрасных спектров поглощения этих соединений. Однако в упомянутых работах не была достаточно полно вскрыта природа явления.

В рассматриваемом случае σ-сопряженная связь O—Me лежит в плоскости молекулы, в перпендикулярном направлении к которой проходит ось π-электронного облака атома. При таком геометрическом располо-

жении ось деформированной составляющей σ-электронного облака (связи O—Me) оказывается параллельной оси π-электронного облака, что создает благоприятные условия для их взаимодействия. При помощи описанных выше представлений также может быть рассмотрено поведение натриевых и медных солей ацетоуксусного эфира и др.

В ртутной соли изатина частота валентного колебания полосы $_{10}C = {}_{11}O$ сильно снижена — 1665 см$^{-1}$. В этом случае причина снижения частоты совсем иная, чем в натриевой соли изатина, так как связь O — Hg мало полярна.

Повидимому, причиной снижения частоты является образование дополнительных внутриметаллических связей групп $_{10}C = {}_{11}O$ с атомом ртути (см. таблицу).

ВЫВОДЫ

1. Доказано энолятное строение солей изатина, независимо от природы металла, и рассмотрены особенности их химического строения.

2. Показано, что молекула изатина в кристаллическом, жидком состояниях и растворах существует в виде амидной формы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Ученые записки, МГУ, в. 132, 22, 1950.
2. А. Е. Арбузов и М. Ш. Бастанова, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 459, 1952.
3. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, ДАН, 95, 717, 1952.
4. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, ДАН, 96, 711, 1954.
5. A. M. Buswell, W. H. Rodebuch, M. F. Roy, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2444, 1938.
6. H. Lenormant, Ann. chim., 5, 459, 1950.
7. A. M. Buswell и др., Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 227, 1940.
8. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 554, 1953.
9. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физич. 17, 596, 1953.
10. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, Е. Н. Грибова, Журн. физ. химии, 29, 867, 1955.
11. G. Gowley a. J. R. Partington, Journ. Chem. Soc., 1, 47, 1936.
12. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 373, 1951.
13. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1516, 1952.
14. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 1731, 1953.
15. Д. Н. Шигорин, ДАН, 96, 769, 1954.
16. Д. Н. Шигорин, Н. И. Шевердина, ДАН, 96, 561, 1954.
17. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ДАН, 100, 323, 1955.
18. Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин, ДАН, 100, 745, 1955.
19. Г. Д. Багратишвили, ДАН, 96, 753, 1954.
20. G. H. Goldschmidt, Acta Crystallographica, 3, 294, 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НА СКОРОСТЬ ИОННЫХ И АТОМНЫХ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

III. ВЛИЯНИЕ НАКОПЛЕНИЯ АТОМОВ ГАЛОИДА У АТОМА УГЛЕРОДА НА СКОРОСТЬ ИОННОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНА

М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов

В предыдущих работах [1,2] было показано, что структурные изменения молекулы галоидозамещенных углеводородов влияют на скорость изотопного обмена $RX + X^{*-}$, протекающего по бимолекулярному механизму, связанному с инверсией конфигурации. Удлинение углеродной цепи радикала R замедляет скорость реакции изотопного обмена [1]. Замена одного атома водорода в молекуле CH_3X метильными или более сложными радикалами также приводит к уменьшению скорости реакции ионного изотопного обмена и возрастанию энергии активации процесса [2]. Мы предположили, что в случае ионно-молекулярного механизма реакции изотопного обмена энергия активации процесса в основном связана с высотой энергетического барьера, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении через грань тетраэдра, вершины которой заняты тремя заместителями. Весьма вероятно, что замена атомов водорода в молекуле CH_3X атомами галоида также повысит этот энергетический барьер.

Для проверки этого предположения в настоящей работе мы исследовали влияние накопления атомов галоида в молекуле CH_3X на скорость реакции изотопного обмена на примере бромо- и иодозамещенных метана CH_2Br_2, $CHBr_3$, CBr_4, CH_2J_2 и CH_3J_3. Обмен всех упомянутых соединений с ионами соответствующих галоидов в растворе 90% этилового спирта мы изучали при нескольких температурах, что позволило нам определить энергии активации исследованных реакций изотопного обмена.

Реакции изотопного обмена алкилгалогенидов с ионом галоида $RX + X^{*-} \rightleftarrows RX^* + X^-$ проводились в запаянных ампулах, помещенных в термостат. Во всех опытах концентрация обоих компонентов была равна 0,1 экв./л. В различные моменты времени ампулы охлаждались и вскрывались. В случае опытов с CH_2Br_2, $CHBr_3$, CH_3J, CH_2J_2 и CHJ_3 разделение компонентов производилось путем добавки воды и циклогексана, как было описано ранее [1, 3]. В случае реакции $CH_3Br + NaBr^*$ бромистый метил отгонялся в вакууме при пониженной температуре, после чего бром, содержащийся в $NaBr^*$, осаждался в виде $AgBr^*$. Осадок $AgBr^*$ наносился равномерным слоем на бумажный фильтр, тщательно промывался и лакировался. Полученный образец служил для определения активности. В случае опытов с CBr_4 растворитель также отгонялся из ловушки при пониженном давлении и температуре ниже нуля, т. е. при таких условиях, когда изотопным обменом можно пренебречь. Из твердого остатка CBr_4 экстрагировался эфиром, после чего NaBr растворялся в воде. Для измерения активности во всех случаях галоид переводился в осадок AgX^*, как было описано в предыдущих работах.

Во всех исследованных нами реакциях изотопного обмена опыты проводились при нескольких температурах. При каждой температуре проводилась серия опытов, причем константы скорости рассчитывались по формуле:

$$k_3 = -\frac{2,3}{(a+b)ft} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \qquad (1)$$

Здесь a и b — концентрации галоидалкила и галоидной соли, f — коэффициент активности, t — время, c — радиоактивность введенной в реакцию галоидной соли, x — радиоактивность галоидалкила.

Эта формула приложима к случаю ионно-молекулярного механизма реакций изотопного обмена, как было показано нами раньше [1,2,4].

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН БРОМИСТОГО МЕТИЛЕНА С ИОНАМИ БРОМА

Результаты опытов по изучению кинетики изотопного обмена бромистого метилена с бромистым натрием в 90% этаноле приведены в табл. 1.

Экспериментальные данные, помещенные в табл. 1, обрабатывались как было описано ранее [1,2]. Учитывая то обстоятельство, что в молекуле бромистого метилена имеются два атома брома, мы уменьшили вдвое концентрацию CH_2Br_2, с тем чтобы сохранить такое же соотношение обменивающихся атомов брома, какое было в реакциях обмена однозамещенных галоидалкилов [1,2]. Поэтому отношения x/c, приведенные в таблице, стремятся к предельному значению 0,5.

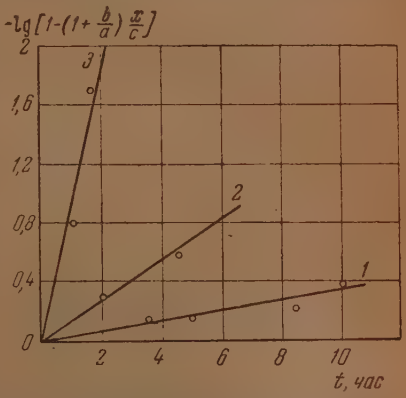


Рис. 1. Скорость изотопного обмена CH_2Br_2 и NaBr* при 1—115,8°; 2—130° и 3—152° С

На рис. 1 изображены данные опытов в координатах $\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и t. По наклону прямых вычислены значения констант скорости изотопного обмена, совпадающие со значениями $\bar{k}$, приведенными в последнем столбце табл. 1.

Значение энергии активации, рассчитанное методом наименьших квадратов, оказалось равным 26 600 кал/моль. Найденные нами значения предэкспоненциального множителя и энергии активации дают следующее наиболее вероятное выражение для константы скорости ре-

Таблица 1

Кинетика изотопного обмена бромом между CH_2Br_2 и NaBr*

$a = 0{,}05$ моль/л, $b = 0{,}1$ моль/л

T°C	Время в часах	Активность имп./мин.		$\frac{x}{c}$	Вес. опред.	$k \cdot 10^5$ л/моль сек.	
		x	c			k_3	$\bar{k}_3$
115,8	3,1	300	2120	0,14	0,5	21	19 (14%)
	8,5	440	2120	0,20	0,69	13	
	12,0	770	2120	0,36	0,99	21	
130	2,0	152	569	0,27	0,88	76	71 (6%)
	4,5	222	569	0,39	0,98	67	
152	0,27	154	793	0,19	0,68	360	348 (6,6%)
	1,05	513	1267	0,40	0,96	310	
	1,5	600	1267	0,47	0,56	390	

акции изотопного обмена $CH_2Br_2 + NaBr^*$:

$$k_3 = 1{,}3 \cdot 10^{11}\, e^{-26600/RT}.$$

Квадратичная ошибка определения энергии активации $\sigma_E = 259$ кал/моль
Квадратичная ошибка определения $\lg pz$ (pz — предэкспоненциальный множитель) $\sigma_{\lg pz} = 0{,}2$.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН БРОМОФОРМА С ИОНАМИ БРОМА

Реакцию изотопного обмена бромоформа с бромидом натрия в растворе 90% этанола мы изучали при температурах 100, 110, 120 и 140°С. Результаты наших опытов приведены в табл. 2.

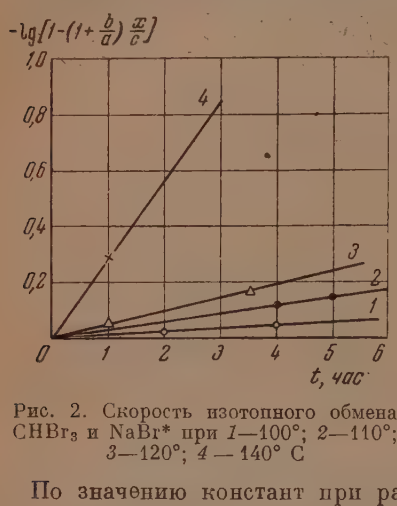


Рис. 2. Скорость изотопного обмена $CHBr_3$ и $NaBr^*$ при *1*—100°; *2*—110°; *3*—120°; *4* — 140° С

Как видно из таблицы, величина x/c во всех опытах возрастает с течением времени. На рис. 2 наши экспериментальные данные отложены в координатах $\lg\left[1-\left(1+\frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и t. Через экспериментальные точки и начало координат мы провели прямые линии, по наклону которых были рассчитаны константы скорости реакции. Средние значения констант, рассчитанные с учетом веса отдельных определений, приведены в последнем столбце табл. 2. Эти значения в пределах погрешности совпали с величинами, найденными графическим методом.

По значению констант при различных температурах мы вычисляли методом наименьших квадратов значение энергии активации и предэкспо

Таблица 2

Кинетика изотопного обмена бромом между $CHBr_3$ и $NBar^*$
$a = 0{,}033$ моль/л, $b = 0{,}1$ моль/л

T°C	Время в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$	Вес. опред.	$k \cdot 10^5$ л/моль сек.	
		x	c			k_3	$\overline{k_3}$
100*	2 4	59 104	1340 1340	0,046 0,094	0,25 0,68	3,3 3,0	3,2 (5,2%)
110	4 5	33 76	280 542	0,118 0,140	0,43 0,5	13,3 13,1	13,1
120	1 3,5	40 144	831 831	0,058 0,174	0,21 0,6	24,2 24,0	24
140	1 1	72 72	300 300	0,24 0,24	0,8	130 130	130

* В опытах при 100° $a = 0{,}1$ моль/л.

ненциального множителя pz. Оказалось, что для этой реакции $E = 28000$ кал/моль, $pz = 7 \cdot 10^{11}$. Таким образом, из наших измерений наиболее вероятное выражение для константы скорости изотопного обмена $CHBr_3 + NaBr^*$

$$k_3 = 7 \cdot 10^{11} e^{-28000/RT}.$$

Квадратичная ошибка определения энергии активации $\sigma_E = 300$ кал/моль, а ошибка в определении $\lg pz$ $\sigma_{\lg pz} = 0{,}77$

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ЧЕТЫРЕХБРОМИСТОГО УГЛЕРОДА С ИОНАМИ БРОМА

Результаты опытов по исследованию кинетики изотопного обмена $CBr_4 + NaBr^*$ в растворе 90% этилового спирта приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, во всех опытах отношение x/c возрастает со временем и стремится к предельному значению 0,5. Так как все реакции изотопного обмена являются реакциями первого порядка, то и в этом случае экспериментальные точки, нанесенные в координатах $\lg \left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]$ и t, ложатся на прямые, как это показано на рис. 3. По данным опытов графическим методом, а также способом наименьших квадратов были найдены значения энергии активации $E = 20\,300$ кал/моль и предэкспоненциального множителя $pz = 1{,}3 \cdot 10^8$.

Квадратичная ошибка в определении энергии активации $\sigma_E = 183$ кал/моль, в определении $\lg pz$ $\sigma_{\lg pz} = 0{,}47$.

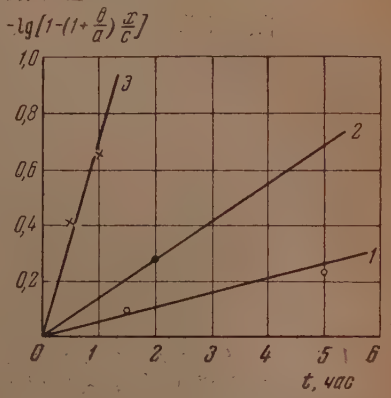


Рис. 3. Скорость изотопного обмена $CBr_4 + NaBr^*$ при 1—100°; 2—120° и 3—140° С

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наши опыты показали, что скорость ионного обмена убывает по мере возрастания числа атомов брома в молекуле от одного до трех. При переходе от $CHBr_3$ к CBr_4 скорость ионного обмена возрастает, а энергия активации падает. Эти соотношения видны из рассмотрения табл. 4.

Выпадение константы скорости изотопного обмена $CHBr_4 + NaBr^*$ из общей закономерности заставляет предположить, что здесь обмен идет по другому механизму. В самом деле, в предыдущей работе мы рассмотрели ряд механизмов изотопного обмена галоидов. Прямыми опытами было показано, что в случае бромистого пропила и других моногалоидопроизводных с насыщенными алкильными радикалами обмен идет по ионно-молекулярному механизму. При этом константа скорости реакции обмена должна рассчитываться по формуле (1).

Весьма вероятно, что в случае полигалоидозамещенных взаимное расталкивание атомов галоида может привести к значительному ускорению процесса ионизации молекулы, в результате чего процесс изотопного обмена будет происходить по ионизационному механизму. В этом случае константу следовало бы рассчитывать не по формуле (1), а по формуле

$$k_2 = -\frac{2{,}3b}{(a+b)t} \lg \left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right] \qquad (2)$$

Для проверки этого предположения мы поставили серию опытов по изучению кинетики изотопного обмена $CBr_4 + NaBr^*$ в спиртовых растворах при 100° С. Концентрация реагирующих веществ изменялась в широких пределах. Результаты наших опытов приведены табл. 5.

Таблица 3

Кинетика изотопного обмена между CBr_4 и NaBr*
$a = 0{,}025$ моль/л, $b = 0{,}1$ моль/л

T°C	Время в часах	Активность в имп./мин.		$\frac{x}{c}$	Вес. опред.	$k \cdot 10^5$ л/моль сек.	
		x	c			k_3	$\overline{k_3}$
100	1,5 5	21 50	240 240	0,097 0,21	0,33 0,72	2,5 2,1	2,3 (8%)
110	4	179	542	0,33	1,0	53	53
120	2 5	211 370	831 831	0,25 0,45	0,52 0,82	70 87	79 (11%)
140	0,5 1,0 2,07	177 225 288	580 580 580	0,3 0,388 0,496	0,95 0,97 0,28	363 297 —	330 (5,4%)

Таблица 4

Константы скорости изотопного обмена бромозамещенных метана

RBr	k, л/моль сек.	$k_{100°} \cdot 10^5$ л/моль сек.
CH_3Br	$10^9\ e^{-17\,500/RT}$	5,420
CH_2Br_2	$1{,}3 \cdot 10^{11}\ e^{-26\,600/RT}$	3,1
CH_3Br_3	$7 \cdot 10^{11}\ e^{-28\,000/RT}$	3,2
CBr_4	$1{,}3 \cdot 10^8\ e^{-20\,300/RT}$	16

Таблица 5

Константы изотопного обмена CBr_4 + NaBr* при различных концентрациях, вычисленные по трем формулам

a, $\frac{\text{мол}}{\text{л}}$	b, $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$	$k_1 \cdot 10^5$ л/моль сек.	$k_2 \cdot 10^5$ сек.$^{-1}$	$k_3 \cdot 10^5$ л/моль сек.
0,5	0,5	1,4	0,8	3
0,9	0,1	13	1,3	20
0,99	0,01	300	3,0	330

Константа k_3 рассчитывалась по формуле (1), константа k_2 — по формуле (2), а константа k_1 — по формуле (3):

$$k_1 = -\frac{2{,}3}{(a+b)\,t} \lg \left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right)\frac{x}{c}\right]. \qquad (3)$$

Как видно из таблицы, при изменении концентрации NaBr в 60 раз константы k_1 и k_3 изменяются в 100—200 раз, в то время как среднее

значение величины $k_2 = (1,7 + 0,7)\cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$ отклоняется от крайних значений только на 40%.

Из наших опытов следует, что для реакции изотопного обмена $CBr_4 + Br^{*-}$ наиболее вероятным является ионизационный механизм. Таким образом константа скорости реакции $CBr_4 + Br^{*-}$, согласно нашим экспериментальным данным, должна описываться формулой:

$$k_2 = 1,3\cdot 10^7 e^{-20300/RT}.$$

Для обобщения полученных нами результатов по исследованию влияния структурных элементов галоидалкила на скорость изотопного обмена с ионами галоида, мы проверили их приложимость к случаю изотопного обмена алкилиодидов с ионами иода. Для этой цели мы исследовали обмен иодистого метилена и иодоформа с ионами иода.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН $CH_2J_2 + NaJ^*$ и $CHJ_3 + NaJ^*$

Опыты по изучению изотопного обмена иодистого метилена и иодоформа мы проводили при 100°С. Результаты наших опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Изотопный обмен иодом CH_2J_2 и CHJ_3 с NaJ^*

$b = 0,1$ моль/л; $c = 8000$ имп./мин. $T = 100$°С

Реакция	Время в мин.	a, моль/л	x, имп./мин.	$\frac{x}{c}$	Вес. опред.	$k\cdot 10^5$ л/моль сек. k_2	$\bar{k}_2$
$CH_2J_2 + NaJ^*$ . . .	20 40	0,5	1680 2400	0,21 0,3	0,72 0,95	323 329	326
$CHJ_3 + NaJ^*$ . . .	90 180	0,033	2875 3734	0,36 0,46	1,0 0,7	167 170	168

Для сравнения полученных нами результатов по исследованию влияния замены атомов водорода в молекуле CH_3J атомами иода на скорость изотопного обмена мы сопоставили в табл. 7 значения констант скорости обмена иодозамещенных метана с ионами иода.

Таблица 7

Константы скорости изотопного обмена иодозамещенных метана *

RJ	k, л/моль сек.
CH_3J	$10^9 e^{-15400/RT}$ . . .
CH_2J_2	$10^{10} e^{-21700/RT}$ . . .
CHJ_3	$10^{10} e^{-22300/RT}$ . . .

* Данные по кинетике обмена $CH_3J + NaJ^*$ приведены в нашей работе [1].

Приближенные значения энергий активации, приведенные в табл. 7, мы вычислили по формуле Аррениуса, полагая, что величины предэкспоненциальных множителей pz в этом случае соответственно равны pz в реакциях изотопного обмена бромозамещенных метана.

Как следует из рассмотрения табл. 7 и из сопоставления полученных результатов с данными, приведенными в табл. 4, закономерность, обнаруженная в ряду бромозамещенных метана, имеет место и при переходе от CH_3J к полииодозамещенным метана. Скорость ионного обмена убывает, а энергия активации увеличивается по мере возрастания числа атомов галоида от одного до трех. Этот вывод находится в согласии с результатами качественной работы [5]. По данным этой работы, метилиодид быстро обменивается при комнатной температуре, а метилениодид и иодоформ в этих условиях почти не обмениваются.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами экспериментальные результаты, опубликованные в предыдущих работах [1,2], показали, что бимолекулярный ионный обмен связан с инверсией конфигурации. При таком механизме энергия активации процесса определяется барьером, который необходимо преодолеть атому углерода при прохождении через грань тетраэдра между тремя заместителями. Результаты настоящей работы по исследованию влияния накопления атомов галоида у одного атома углерода на скорость ионного изотопного обмена брома изображены на рис. 4 в координатах $\lg k$ и $\frac{1}{T}$.

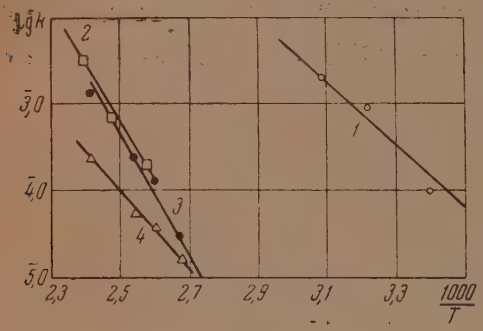


Рис. 4. Зависимость от температуры $\lg k$ ионной реакции изотопного обмена: *1* — CH_3Br, *2*—CH_2Br_2, *3*—$CHBr_3$ и *4*—CBr_4

Как видно из рисунка, возрастание числа атомов брома приводит к возрастанию энергии активации и замедлению реакции. Исключение представляет CBr_4, который, как было нами показано, вступает в реакцию изотопного обмена по ионизационному механизму, не связанному с инверсией конфигурации. Таким образом, при замене в молекуле CH_3Br атомов водорода атомами брома энергия активации сначала растет, а затем падает, принимая для $CHBr_3$ максимальное значение, как показано на рис. 5.

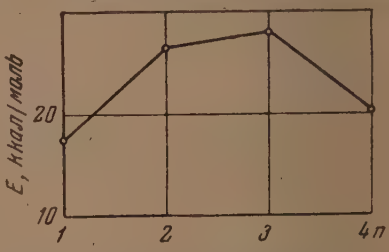


Рис. 5. Изменение энергии активации ионной реакции изотопного обмена от числа атомов брома в ряду $CH_{4-n}Br_n$

Интересно отметить, что П. И. Петренко-Критченко и В. Опоцкий, исследуя скорость взаимодействия галоидопроизводных метана с водой, спиртом и некоторыми другими соединениями, наблюдали минимум скорости этих реакций в случае тригалоидозамещенных метана [6]. Эти наблюдения, а также некоторые аналогичные работы В. В. Тронова [7] показывают, что исследованные этими авторами реакции идут также по молекулярно-ионному (до CHX_3) и по ионизационному (для CX_4) механизмам, как и исследованные нами реакции изотопного обмена.

Наши опыты приводят к заключению, что изотопный обмен галоидалкилов с ионами галоидов может происходить по молекулярно-ионному механизму с инверсией конфигурации и по ионизационному механизму. В большинстве случаев один из этих механизмов преобладает. В случае постепенного замещения атомов водорода в молекуле CH_3X атомами гало-

ида потенциальный барьер, затрудняющий инверсию конфигурации, монотонно возрастает. Однако одновременно снижается потенциальный барьер, затрудняющий распад молекулы на отрицательный ион галоида и положительный карбониум-ион. Благодаря этому обстоятельству конкуренция молекулярно-ионного и ионизационного механизмов в случае CH_3X приводит к преобладанию первого, а в случае CX_4 — второго механизма.

Следует отметить, что аналогичные представления о механизме некоторых других ионных реакций высказывает Ингольд [8].

Полученный нами экспериментальный материал позволяет поставить вопрос о сравнении влияния атомов иода и брома в галоидалкилах на скорость реакций изотопного обмена. Вычисленные нами константы скорости изотопного обмена ряда галоидалкилов с ионами иода и брома при 100°С сопоставлены в табл. 8.

Таблица 8

Скорость ионного изотопного обмена бромо- и иодозамещенных галоидалкилов

Алкил	$k_{100} \cdot 10^5$ л/моль сек.	
	Br	J
CH_3	5420	120 000
CH_2X	3,1	330
CHX_2	3,2	170

Как видно из сравнения констант скорости ионного изотопного обмена, помещенных во втором и третьем столбцах таблицы, во всех случаях скорость реакции изотопного обмена иодозамещенных углеводородов значительно превосходит скорость обмена бромозамещенных углеводородов такого же строения. Аналогичные результаты мы наблюдали и раньше при исследовании кинетики изотопного обмена галоидалкилов различного строения. Во всех исследованных нами случаях алкилиодиды обмениваются значительно быстрее, чем алкилбромиды одинаковой структуры [1, 2].

ВЫВОДЫ

1. Изотопный обмен галоидалкилов с ионами галоидов может происходить по ионно-молекулярному механизму, сопровождающемуся инверсией конфигурации, и по ионизационному механизму.

2. Применимость ионизационного механизма доказана для реакции изотопного обмена четырехбромистого углерода в спиртовом растворе.

3. Ионный обмен галоидов замедляется при накоплении в молекуле атомов галоида при одном атоме углерода.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
24.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер, Журн. физ. химии, 28, 1243, 1954.
2. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, Журн. физ. химии, 29, 829, 1954.
3. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман и Ю. М. Шаповалов, ДАН, 75, 419, 1950.
4. М. Б. Нейман, Г. В. Максимова, Ю. М. Шаповалов, ДАН, 86, 1289, 1952.
5. T. Juliusburger, B. Toplay, J. Weiss, Journ. Chem. Phys., 2, 437, 1935.
6. П. И. Петренко-Критченко, В. Опоцкий, ЖРФ-ХО (хим.), 59, 305, 1937
7. Б. В. Тронов, А. И. Гершевич, ЖРФ-ХО (хим.), 59, 727, 1927.
8. C. K. Ingold, Structure a. Mechanism in Organic Chemistry, N. Y., 1953.

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ НА ДИССОЦИАЦИЮ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

А. Н. Измайлов и В. Н. Измайлова

Как было показано одним из нас в предыдущей работе [1], диссоциация кислот на ионы представляет сложный сопряженный процесс. Обычная константа диссоциации кислоты в растворе является сложной функцией констант этих сопряженных процессов: константы образования продукта присоединения $K^*_{\text{нест}}$, константы диссоциации образованного продукта присоединения на ионы $K_{\text{дисс}}$, константы ассоциации ионов в ионные двойники $K_{\text{асс}}$:

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K^*_{\text{нест}} + 1)\, K_{\text{дисс}}^{-1} + K_{\text{асс}}. \qquad (1)$$

Из рассмотрения зависимости каждой из этих констант от свойств растворенного вещества и растворителя было выведено общее уравнение зависимости константы диссоциации кислоты от свойств растворителя, а также уравнение, характеризующее величину изменения силы кислоты при переходе от одного растворителя к другому.

В растворителях, в которых не возникает ассоциация ионов, это уравнение имеет вид:

$$\Delta PK' = PK'_M - PK'_{H_2O} = \lg Kr + \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} + \sum \frac{e^2}{4{,}6\, kTr}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3\, kT} + \lg \frac{(K^*_{\text{нест}} + 1)_M}{(K^*_{\text{нест}} + 1)_{H_2O}} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}}, \qquad (2)$$

где PK'_M и PK'_{H_2O} — отрицательные логарифмы обычных констант диссоциации кислоты в неводном растворителе M и в воде, K_r — константа обмена протона между растворителем и водой, a^*_M и $a^*_{H_2O}$ — число молей растворителей в 1000 г, D_M и D_{H_2O} — диэлектрические постоянные неводного растворителя и воды, $\Delta\Sigma A_{\text{сол}}$ — изменение энергии сольватации ионов дипольными молекулами растворителя, ΔK_a — изменение собственной кислотности кислоты K_a под влиянием растворителя.

Так как величины PK относятся к термодинамическим константам, их изменение может быть выражено через единые нулевые коэффициенты активности γ_0.

Эти коэффициенты γ_0 являются коэффициентами активности вещества в бесконечно разбавленных растворах в любых растворителях, отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору как к стандарту. Их физический смысл в том, что они характеризуют изменение энергии ионов или молекул при переходе от растворителя M к воде, т. е. характеризуют энергию пересольватации (замену сольватной оболочки на гидратную) протонов, анионов и молекул кислоты.

Одним из нас было показано в [2, 3], что

$$2 \lg \gamma_{\text{ион}} = \lg \gamma_{0M} H^+_{\text{сол}} \gamma_{0A^-_{\text{сол}}} = \lg Kr + \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} + \sum \frac{e^2}{4{,}6\, kTr}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}}\right) + \frac{\Delta \Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3\, kT}, \qquad (3)$$

$$\lg \gamma_{0\,\text{мол}} = \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(H_2O)}} - \lg \frac{(K^*_{\text{нест}} + 1)_M}{(K^*_{\text{нест}} + 1)_{H_2O}}. \qquad (4)$$

Подставляя выражения (3) и (4) в уравнение (2), получим

$$\Delta PK' = \lg \gamma_{0M\,H^+_{сол}} + \lg \gamma_{0A^-_{сол}} - \lg \gamma_{0\,мол} = 2 \lg \gamma_{0\,ион} - \lg \gamma_{0\,мол}, \qquad (5)$$

в котором $\gamma_{0M\,H^+_{сол}}$, $\gamma_{0A^-_{сол}}$, $\gamma_{0\,ион}$ и $\gamma_{0\,мол}$ — соответственно коэффициенты активности иона лиония ($M\,H^+_{сол}$), аниона кислоты ($A^-_{сол}$), средний коэффициент активности ионов кислоты и недиссоциированных молекул.

Основываясь на том, что оценка величины γ_0 ионов и молекул кислоты возможна на основании независимых данных, в настоящей работе мы поставили задачу установить количественно, насколько изменение силы кислот и дифференцирование их силы под влиянием растворителя зависит от его влияния на свойства ионов и молекул. Кроме того, так как возможно количественное расчленение величины $\lg \gamma_0$ ионов на величину $\lg \gamma_0^{осн} = \frac{1}{2} \lg Kr + \frac{1}{2} \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_{H_2O}}$, зависящую от различия в основностях растворителя и воды, и на величину $\lg \gamma_0^{эл} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4{,}6\,kTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3\,kT}$, зависящую от различия в их электростатических свойствах, мы попытались также выяснить количественно, в какой степени изменение силы кислоты зависит от основности, диэлектрической постоянной и других свойств растворителя.

Коэффициенты активности ионов γ_0, так же как и подвижности ионов при бесконечном разведении, являются аддитивными величинами, так как при таком разведении свойства ионов не зависят от их партнеров.

Аддитивность коэффициентов активности γ_0 вытекает также из того обстоятельства, что они могут быть получены из величин э. д. с. цепей без переноса [3, 4], а эти последние, как известно, являются аддитивной суммой нормальных потенциалов электродов. Исходя из сказанного, коэффициенты активности γ_0 ионов слабой кислоты могут быть подсчитаны так же, как подсчитывается сумма подвижности ионов слабой кислоты (электропроводность при бесконечном разведении λ_0). Для такого подсчета следует знать γ_0 сильной кислоты (полностью диссоциированной, например, HCl), ее соли MeCl и соли слабой кислоты с одноименным катионом MeX. Величины γ_0 или $\lg \gamma_0$ слабой кислоты подсчитываются по уравнению:

$$2 \lg \gamma_{0\,HX} = 2 \lg \gamma_{0\,HCl} + 2 \lg \gamma_{0\,MeX} - 2 \lg \gamma_{0\,MeCl} =$$

$$= \lg \gamma_{0M\,H^+_{сол}} + \lg \gamma_{0\,Cl^-_{сол}} + \lg \gamma_{0\,Me^+_{сол}} + \lg \gamma_{0\,X^-_{сол}} - \lg \gamma_{0\,Me^+_{сол}} - \lg \gamma_{0\,Cl^-_{сол}} =$$

$$= \lg \gamma_{0M\,H^+_{сол}} + \lg \gamma_{0\,X^-_{сол}} = 2 \lg \gamma_{0\,ион\,HX}.$$

Величины $\lg \gamma_{0\,HCl}$ были подсчитаны нами и экспериментально определены во многих растворителях [3—5], в спиртах, смесях диоксана с водой, в смесях этанола и метанола с водой и в других. Что же касается $\lg \gamma_0$ солей, то имеются лишь разрозненные данные о γ_0 галоидных солей щелочных металлов в смесях метанола с водой и в метаноле. Необходимые для подсчетов данные о коэффициентах активности γ_0 солей соляной и слабых кислот с одноименным катионом в неводных растворах в литературе отсутствуют.

Мы показали [6], что коэффициенты активности γ_0 солей могут быть определены, исходя из соотношения активности a^* солей в воде и в

неводном растворителе, т. е.

$$\gamma_0 = \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} = \frac{m_{H_2O}\gamma^*_{H_2O}}{m_M\gamma^*_M}, \quad (7)$$

где γ^* — обычные концентрационные коэффициенты активности *.

Для труднорастворимых солей, у которых мала концентрация и коэффициенты активности γ^* близки к единице, выражение (7) запишется следующим образом: $\gamma_0 = \frac{m_{H_2O}}{m_M}$, так как в этом случае $\frac{\gamma^*_{H_2O}}{\gamma^*_M} \to 1$, где m_{H_2O} и m_M — растворимости труднорастворимых солей. Коэффициенты активности γ_0 молекул могут быть рассчитаны по уравнению (4), для этого необходимы данные о константах нестойкости $K^*_{нест}$ кислот в данном растворителе. В настоящее время такие константы измерены нами для взаимодействия некоторых карбоновых кислот и фенолов с метанолом, ацетоном, ацетонитрилом и нитробензолом в бензоле [7, 8].

Данные о константах нестойкости в воде и в чистых неводных растворителях отсутствуют. Поэтому мы были лишены возможности воспользоваться уравнением (4) для подсчета γ_0 молекул. Коэффициенты активности ($K_{акт}$) недиссоциированных молекул можно также подсчитать, исходя из отношения активности в насыщенных растворах кислот, по уравнению

$$\gamma_{0\,мол} = \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M}.$$

Этот путь был использован Кольтгофом, Лингейном и Ларсеном, но он пригоден только для кислот, ограниченно растворимых в сравниваемых растворителях. Кроме того, применение этого метода осложняется отсутствием данных о концентрационных коэффициентах активности γ^* недиссоциированных молекул. Пренебречь γ^* можно только для недиссоциированных веществ, сравнительно мало растворимых в исследуемых растворителях.

Для нахождения концентрационных активностей γ^* ионов слабых кислот мы могли воспользоваться только некоторыми данными Кольтгофа, Лингейна и Ларсена [9] о растворимости серебряных солей некоторых производных бензойной кислоты в воде, метаноле, этаноле, а также данными о растворимости AgCl в метаноле и этаноле.

Для решения поставленного вопроса необходимо сравнить величины ΔPK и $2 \lg \gamma_0$ ионов для кислот различной природы. Поэтому в качестве объектов исследования мы выбрали: 1) алифатические карбоновые кислоты — уксусную и монохлоруксусную; 2) арбматические карбоновые кислоты — бензойную и салициловую; 3) фенолы — 2,4- и 2,6-динитрофенол.

В качестве растворителей мы выбрали метанол — типичный нивелирующий растворитель, ацетон — типичный дифференцирующий растворитель и смесь диоксана с водой с диэлектрической постоянной, равной ацетону (диэлектрическая постоянная 19,1). Этот последний растворитель обладает химическими свойствами, близкими к воде, а диэлектрическую постоянную имеет равную ацетону. Сравнение силы кислот в этом растворителе, в воде и в ацетоне имело своей целью выяснить, насколько влияет на силу кислот диэлектрическая постоянная растворителя и его способность к сольватации.

Для того чтобы провести такое сопоставление, было необходимо:

1. Пополнить имеющиеся в литературе данные о PK а) уксусной и монохлоруксусной кислот в ацетоне и б) 2,4- и 2,6-динитрофенола в смеси диоксана с водой (диэлектрическая постоянная 19,1).

* Индексы * при активностях и коэффициентах активности указывают, что они отнесены к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе как к стандарту.

2. Определить растворимость серебряных солей всех шести кислот в смеси диоксана с водой, в ацетоне и в метаноле (кроме бензойной и салициловой кислоты). Определить растворимость динитрофенолятов в воде, а также AgCl в ацетоне и в смеси диоксана с водой.

3. Методом интерполяции определить *PK* уксусной, монохлоруксусной, бензойной и салициловой кислот в избранной нами смеси диоксана с водой диэлектрическая постоянная 19,1, по ряду литературных данных [10] и $\gamma_{0\,HCl}$ по данным Гарнеда [11].

4. Рассчитать из имеющихся в литературе данных о растворимости органических кислот в воде и в неводных растворителях коэффициент активности γ_0 недиссоциированных молекул исследуемых кислот.

ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВ

Применяемые нами растворители и кислоты предварительно очищались известными методами: диоксан [12] очищался путем нагревания с соляной кислотой в токе азота с дальнейшей обработкой его щелочью и затем металлическим натрием. Для работы применяли фракцию, кипящую между 101,2—101,3°С. Температура замерзания этой фракции была 11,75°. Плотность $d_4^{20} = 1{,}0337$ г/см³.

Ацетон обрабатывался перманганатом для окисления органических примесей, затем для отделения кислот и осушки добавлялся хлористый кальций и затем щелочь. При перегонке собирали фракцию, кипящую при 56,5°С и с $d_4^{20} = 0{,}792$ г см³.

Метанол очищался от альдегидов, а затем сушился окисью кальция и магнийорганическими соединениями и перегонялся, $d_4^{20} = 0{,}7866$ г/см³.

Вода применялась дважды перегнанная. Применяемые нами кислоты очищались обычными способами. Их чистота контролировалась по температурам плавления, которые совпадали с литературными данными.

ОПРОДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ

Для определения констант диссоциации 2,4- и 2,6 ди-нитрофенола в смеси диоксана с водой мы воспользовались индикаторным методом, так как оба фенола обладают индикаторными свойствами. Мы определили их относительные константы по отношению к салициловой кислоте по методу Ла-Мера и Даунса [13]. Константы салициловой кислоты и остальных кислот определялись нами интерполяцией литературных данных об их значениях в ряду других смесей диоксана с водой. Эти данные были также получены оптическим методом. Относительные константы динитрофенолов определялись по графику зависимости $\lg\frac{[J^-]}{[HJ]}$ индикаторной кислоты от $\lg\frac{[A^-]}{[HA]}$ кислоты, взятой за стандарт (салициловой). При этом отношение $\frac{[A^-]}{[HA]}$ задавалось условиями экспери-

Таблица 1

***PK* кислот в различных растворителях при 25°С**

Кислоты	Вода	Смесь диоксана с водой	Метанол	Ацетон
Уксусная	4,76	8,20	9,70	12,55*
Монохлоруксусная	2,86	6,18	7,80	9,80*
Бензойная	4,20	7,84	9,40	11,95
Салициловая	2,97	6,04	7,93	9,53
2,4-Динитрофенол	4,02	6,40*	7,85	8,76
2,6-Динитрофенол	3,80	6,02*	7,70	8,76

* Отмечены собственные данные.

мента, а отношение $\frac{[J^-]}{[HJ]}$ определялось при помощи монохроматора УМ-2 из оптической плотности. При исследовании 2,4- и 2,6-динитрофенола концентрация салициловой кислоты и ее натриевой соли были равны $10^{-2}N$, а концентрация индикаторов была равна $10^{-5}N$.

Так как при расчетах мы пользовались термодинамическими константами салициловой кислоты и исследование проводилось в разведенных растворах, полученные нами константы также являются термодинамическими. Логарифмы этих относительных констант соответственно равны для 2,6-динитрофенола 0,02, для 2,4-динитрофенола 0,36.

Данные для *PK* этих кислот вместе с данными для других кислот, полученными интерполяцией, приведены в табл. 1, столбец 3.

Константы диссоциации 2,4- и 2,6-динитрофенола, салициловой и бензойной кислот в ацетоне были определены одним из нас совместно с И. Ф. Забара [14] методом э. д. с. в цепях с переносом против раствора HCl в ацетоне при помощи хингидронного электрода, поэтому определения констант диссоциации уксусной и монохлоруксусной кислот мы произвели также методом э. д. с. цепей с переносом. Мы определяли э. д. с. концентрационной цепи с хингидронным электродом, состоящим из двух буферных растворов с одинаковой ионной силой. *PK* одной из кислот, в нашем случае бензойной кислоты, был известен. Составлялась цепь:

$$\mathrm{Pt}\,|\,(\text{хингидрон})\left|\begin{matrix}HA_0\ (m=0{,}05)\\ R_2NH_2A_0\ (m=0{,}05)\end{matrix}\right\|\left.\begin{matrix}HA_x\ (m=0{,}05)\\ R_2NH_2A_x'(m=0{,}05)\end{matrix}\right|\,(\text{хингидрон})\ \mathrm{Pt}$$

В связи с очень плохой растворимостью щелочных солей этих кислот мы воспользовались органическим основанием — диэтиламином, соли которого растворимы в ацетоне лучше. Измерения производились в специальном сосуде, подобном сосуду Элиота и Кильпатрика [15]. Ввиду большого внутреннего сопротивления цепи измерения производились при помощи лампового потенциометра [16], э. д. с. определялись при разных соотношениях кислоты и соли (1:1, 1:2, 1:4). Величины $\lg K_{отн}$ соответственно были равны $\frac{-0{,}127}{0{,}059} = -2{,}15$ для монохлоруксусной кислоты и $\frac{0{,}036}{0{,}059} = +0{,}6$ для уксусной кислоты. Значения *PK* этих кислот, рассчитанных из *PK* для бензойной кислоты 11,95 (по данным работы [14]) вместе с данными для других кислот, приведены в табл. 1, столбец 5.

Данные для *PK* в метаноле и в воде имелись в литературе полностью [17] (они приведены в табл. 1).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ

Для определения растворимости указанных выше солей мы воспользовались методом радиоактивных индикаторов. Его преимущества перед другими методами состояли в том, что определение растворимости во всех перечисленных выше растворителях может быть произведено одним и тем же методом и с одним и тем же осадком [18], полученным сливанием водных, меченных радиоактивным серебром растворов $AgNO_3$ с растворами натриевых солей соответствующих кислот. Полученные осадки солей высушивались, эквивалентность между ионом Ag^+ и анионом кислоты проверялась путем определения серебра по методу Фольгарда в определенной навеске соли. Радиоактивное серебро добавляли к стабильному из такого расчета, чтобы взятый для измерения образец насыщенного раствора в количестве 0,1 — 1,0 мл давал бы 10^3 — 10^4 имп./мин. При определении растворимости часть осадка взвешивалась и растворя-

лась нацело в аммиаке для приготовления стандарта, вторая часть осадка применялась для насыщения избранных нами растворителей. Насыщенные растворы готовились путем взбалтывания осадка с растворителем в пробирке с притертой пробкой в воздушном термостате при температуре 25° C ± 0,1° до насыщения. Как правило, для насыщения было достаточно 24 час. После центрифугирования насыщенный раствор наносился

Таблица 2

Растворимость солей серебра при 25°C

Соли серебра	Растворимость в граммах на 100 г растворителя			
	Вода	Метанол	Ацетон	Смесь диоксана с водой
Хлорид	$1{,}8\cdot10^{-4}$ [20]	$6{,}9\cdot10^{-6}$ [20]	$1{,}07\cdot10^{-6}$	$2{,}7\cdot10^{-5}$
Ацетат	1,12 [20]	$4{,}91\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	0,189
Хлорацетат	1,3 [20]	$4{,}44\cdot10^{-2}$	$4{,}48\cdot10^{-3}$	0,149
Бензоат	0,266 [9]	$2{,}02\cdot10^{-2}$ [9]	$9{,}15\cdot10^{-3}$	0,101
Салицилат	0,108 [9]	$1{,}66\cdot10^{2}$ [9]	$8{,}63\cdot10^{-3}$	1,0723
2,4-Динитрофенолят	1,185	0,661	0,657	3,67
2,6-Динитрофенолят	0,917	0,225	0,523	2,52

Цифрами в скобках обозначены литературные данные.

Таблица 3

Вещества	$\lg \gamma_0$ Метанол	$\lg \gamma_0$ Ацетон	$\lg \gamma_0$ Смесь диоксана с водой
Хлористый водород	1,91	3,04	1,32
Хлорид серебра	1,41	2,23	0,82
Ацетат »	1,36	2,73	0,75
Хлорацетат серебра	1,46	2,46	0,94
Бензоат »	1,11	1,46	0,42
Салицилат »	0,81	1,10	0,17
2,4-Динитрофенолят серебра	0,25	0,26	—0,50
2,6-Динитрофенолят »	0,61	0,24	—0,44
Ионы уксусной кислоты	1,86	3,54	1,25
Ионы хлоруксусной кислоты	1,96	3,27	1,44
Ионы бензойной »	1,61	2,27	0,92
Ионы салициловой »	1,31	1,91	0,67
Ионы 2,4-динитрофенола	0,75	1,07	0,00
Ионы 2,6-динитрофенола	1,11	1,05	0,06

равномерно на круглый фильтр. Фильтровальная бумага высушивалась и заклеивалась в целлофановый конверт. Так же поступали и со стандартным раствором. Обычно из одного насыщенного раствора готовили 5—7 образцов. Образцы давали 3000—5000 имп./мин. при фоне 160—180 имп./мин. Мы работали с алюминиевым счетчиком при напряжении 850 V. В подсчеты вводилась поправка на мертвое время. Оно равнялось $1{,}07\cdot10^{-5}$ сек.

Расчет растворимости производился из концентрации стандарта (S_c) и среднего числа импульсов, получаемых от образца (N), изготовленного из одинакового объема насыщенного раствора (N_x) и стандарта (N_c); $S_x = S_c \frac{N_c}{N_x}$. Полученные данные, пересчитанные на 100 г растворителя, приведены в табл. 2.

Из полученных данных о растворимости высчитывали $\lg \gamma_0$ солей. Из данных о $\lg \gamma_0$ серебряных солей слабой кислоты AgCl и HCl высчитывались необходимые нам данные о коэффициентах активности ионов слабых кислот в перечисленных выше растворителях. Величины логарифмов коэффициентов активности γ_0 солей, HCl и слабых кислот приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с поставленной задачей мы сопоставили величины изменения силы кислот (ΔPK) при переходе от неводного растворителя к воде с коэффициентами активности $\lg \gamma_0$ ионов этих же кислот, а также с величинами $\lg \gamma_0^{осн}$ и $\lg \gamma_0^{эл}$ и по разности оценили величины $\lg \gamma$ недиссоциированных молекул кислот. Для количественной характеристики дифференцирующего действия растворителей на силу кислот мы сопоставили величину изменения относительной силы кислот, выраженной в величинах $PK_{отн} = -\lg K_{отн} = -\lg \frac{K_x}{K_Б}$ (стандарт, как всегда, бензойная кислота) с изменением величины $\lg \gamma_0$ ионов и молекул этих же кислот.

Величина $\Delta PK_{отн}$ определялась по разности соответствующих величин ΔPK. Действительно,

$$\Delta PK_Б - \Delta PK_x = (PK_{Б(M)} - PK_{Б(H_2O)}) -$$
$$- (PK_{x(M)} - PK_{x(H_2O)}) = PK_{отн(M)} - PK_{отн(H_2O)} = \Delta PK_{отн}.$$

В табл. 4. приведены данные для смесей диоксана с водой (воды 31,5%, диоксана 68,5%) с диэлектрической постоянной 19,1. Из таблицы

Таблица 4

Вода—смесь диоксана с водой

Кислоты	ΔPK	$2\lg \gamma_{0ион}$	$\Delta PK - 2\lg \gamma_{0ион} = -\lg \gamma_{0мол}$	$2\lg \gamma_0^{осн}$	$2\lg \gamma_0^{эл}$	$\Delta PK_{отн}$	$\Delta\lg \gamma_{0ион}$	$\Delta\lg \gamma_{0мол}$
Уксусная	3,44	2,50	0,94	0,50	2,0	0,20	—0,66	0,86
Монохлоруксусная	3,32	2,88	0,44	0,50	2,38	0,32	—1,04	1,36
Бензойная	3,64	1,84	1,80	0,50	1,34	0,00	0,00	0,00
Салициловая	3,07	1,34	1,73	0,50	0,84	0,57	0,50	0,07
2,4-Динитрофенол	2,38	0,00	2,38	0,50	0,5	1,26	1,84	—0,58
2,6-Динитрофенол	2,02	0,12	1,90	0,50	0,38	1,62	1,72	—0,10

следует, что величины ΔPK близки для всех карбоновых кислот и составляют примерно 3—3,5 логарифмические единицы, для фенолов они равны только 2 единицам. Величины $2\lg \gamma_0$ ионов алифатических карбоновых кислот несколько меньше величин ΔPK и составляют 2,5—3,0 единицы. Для ароматических карбоновых кислот они равны 1,3—1,8 единицам, для фенолов еще меньше $\sim 0,2$ единицы.

В столбце 4 приведены разности величин $\Delta PK - 2\lg \gamma_{0ион} = -\lg_{0мол}$. Из этих данных вытекает, что величины $\lg \gamma_{0мол}$ и, следовательно, кислотность молекул уксусной и монохлоруксусной кислот изменяются мало. Изменение силы этих кислот определяется, главным образом, изменением энергии ионов. $\lg \gamma_{0мол}$ ароматических карбоновых кислот и динитрофенолов составляют примерно две единицы, и, следовательно, изменение их силы в значительной степени зависит от изменения свойств недиссоциированных

молекул. Положительное значение $\lg \gamma_0$ ионов говорит о том, что энергия ионов в смеси возрастает по сравнению с водой, т. е. прочность связи ионов со смешанным растворителем падает. Величина $\lg \gamma_0$ молекул отрицательна, и, следовательно, прочность связи молекул ароматических карбоновых кислот с неводными растворителями больше, чем с водой. Приведенные данные показывают, что изменение силы кислот определяются как изменением энергии ионов, так и изменением энергии молекул.

Для смеси диоксана с водой величину $\lg \gamma_0^{осн}$ можно рассчитать, принимая неизменной гидратацию протонов ($K_r = 1$) и рассматривая только изменение молярной доли воды. Подсчитанная таким образом величина $2 \lg \gamma_0^{осн} = 0.5$. Принимая эту величину, мы рассчитали величины $\lg \gamma_0^{эл}$, приведенные в столбце 6 табл. 4. Данные показывают, что в смеси диоксана с водой величины $\lg \gamma_0^{эл}$ больше величины $2 \lg \gamma_0^{осн}$. Сопоставление величин ΔPK с величинами $\Delta 2 \lg \gamma_0$ ионов показывает, что изменение $2 \lg \gamma_0$ ионов больше, чем изменение $\Delta PK_{отн}$, т. е. что дифференцирующее действие растворителей по отношению к ионам исследуемых кислот больше, чем к самим кислотам в целом. Так, величина $\Delta PK_{отн}$ алифатических карбоновых кислот 0,2—0,3, а $\Delta \lg \gamma_{0_{ион}}$ от 0,9 до 1,0 единицы. Это большое дифференцирующее действие растворителей по отношению к ионам частично компенсируется дифференцирующим действием растворителей по отношению к недиссоциированным молекулам, составляющим 0,8 — 1,4 единицы. Малое дифференцирующее действие смеси диоксана с водой является, следовательно, результатом взаимной компенсации влияний растворителя на энергию ионов и молекул.

В табл. 5 приведены данные для метанола. Несмотря на то что величина диэлектрической постоянной метилового спирта (31,5) больше, чем

Таблица 5

Вода — метанол

Кислоты	ΔPK	$2\lg\gamma_{0ион}$	$\Delta PK - \lg \gamma_{0ион} = -\lg \gamma_{0мол}$	$2\lg\gamma_0^{осн}$	$2\lg\gamma_0^{эл}$	$\Delta PK_{отн}$	$\Delta 2\lg\gamma_{0ион}$	$\Delta \lg \gamma_{0мол}$
Уксусная	4,94	3,72	1,22	2,38	1,34	0,26	—0,50	0,76
Монохлоруксусная	4,94	3,92	1,02	2,38	1,54	0,26	—0,70	0,96
Бензойная	5,20	3,22	1,98	2,38	0,84	0,00	0,00	0,00
Салициловая	4,96	2,62	2,34	2,38	0,24	0,24	0,60	—0,36
2,4-Динитрофенол	3,83	1,50	2,33	2,38	—0,88	1,37	1,72	—0,35
2,6-Динитрофенол	3,9	2,22	1,68	2,36	—0,16	1,30	1,00	0,30

смеси диоксана с водой (19,1), сила кислот в метиловом спирте ослабляется больше, чем в смеси диоксана с водой. Это объясняется в первую очередь тем, что величина $\lg \gamma_0$ ионов значительно (примерно на две логарифмические единицы) больше, чем в смеси диоксана с водой, а также тем, что и величина $\lg \gamma_0$ молекул имеет большое отрицательное значение (1 — 2 логарифмических единицы).

Большее влияние метанола на энергию ионов объясняется, главным образом, меньшей основностью метанола, т. е. меньшей энергией присоединения протона к молекуле метанола. Соответственно с этим величина $2 \lg \gamma_0^{осн}$, определяющаяся работой реакции пересольватации протона $CH_3OH_2^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + H_3O^+$, значительно больше и равна не 0,5, как для смеси диоксана с водой, а 2,38. В соответствие с более высокой

величиной диэлектрической постоянной метанола, величины $2\lg\gamma_0^{эл}$ заметно меньше, чем в смесях диоксана с водой и меняется от —0,9 до +1,54. Обращает на себя внимание резкое различие $2\lg\gamma_0^{эл}$ для алифатических карбоновых кислот и для динитрофенолов, а также резкое различие их для бензойной и салициловой кислот. Возможно, однако, что различие может быть следствием возможных ошибок в определении растворимости серебряных солей бензойной и салициловой кислот.

Различие во влиянии растворителя на активность недиссоциированных молекул различной природы значительно меньше и колеблется в пределах одной логарифмической единицы. Сравнительно небольшое дифференцирующее действие метанола, так же как и смеси диоксана с водой, обязано прежде всего различию во влиянии растворителя на энергию ионов диссоциирующей кислоты. Так же как и для смеси диоксана с водой, влияние метанола на ионы и молекулы карбоновых кислот взаимно компенсирует друг друга.

В табл. 6 приведены данные для ацетона. По сравнению с предыдущими тремя растворителями ацетон еще в большей степени ослабляет силу

Таблица 6

Вода — ацетон

Кислоты	ΔPK	$2\lg\gamma_{0\,ион}$	$\Delta PK-\lg\frac{\gamma_{0\,ион}}{\gamma_{0\,мол}}$	$2\lg\gamma_0^{осн}$	$2\lg\Delta_0^{эл}$	$\Delta PK_{отн}$	$\Delta 2\lg\gamma_{0\,ион}$	$\Delta\lg\gamma_{0\,мол}$
Уксусная	7,79	7,08	0,71	1,68	5,40	—0,04	—2,54	2,50
Монохлоруксусная	6,94	6,54	0,40	1,68	4,86	0,81	—2,00	2,91
Бензойная	7,75	4,54	3,21	1,68	2,86	0,00	0,00	0,00
Салициловая	6,56	3,82	2,72	1,68	2,14	1,19	0,72	0,47
2,4-Динитрофенол	4,74	2,14	2,60	1,68	0,46	3,01	2,40	0,61
2,4-Динитрофенол	4,96	2,10	2,86	1,68	0,42	2,79	2,44	0,35

кислот. Так, для уксусной кислоты в смеси диоксана с водой ΔPK составляет 3,44 логарифмической единицы, в метаноле 4,94, в ацетоне почти 8 логарифмических единиц. Такой же порядок величин ΔPK наблюдается и для других кислот. Сопоставление величин ΔPK с $2\lg\gamma_0$ ионов показывает, что изменение силы уксусной и монохлоруксусной кислот обязано почти полностью изменению величин $2\lg\gamma_0$ ионов, для уксусной кислоты 7 логарифмических единиц из 8. Сопоставление ΔPK и $2\lg\gamma_0$ ионов для бензойной и салициловой кислот показывает, что для этих кислот $2\lg\gamma_0$ ионов играет главную роль. Сравнение этих величин для динитрофенолов показывает, что влияние растворителя на энергию ионов представляет меньшую часть влияния растворителя на силу этих кислот.

Все величины $\lg\gamma_0$ молекул имеют отрицательное значение и сильно изменяются от —0,4 до —3,21 логарифмической единицы. Значение $\lg\gamma_0$ молекул различно для трех групп кислот: алифатических карбоновых, ароматических карбоновых и фенолов. Расчленение $2\lg\gamma_0$ на $2\lg\gamma_0^{осн}$ и $2\lg\gamma_0^{эл}$ для ацетона показывает, что $\lg\gamma_0^{осн}$ у ацетона меньше, чем у метанола и, наоборот, $\lg\gamma_0^{эл}$ у ацетона, как правило, больше, чем в метаноле и смеси диоксана с водой. Так, если $2\lg\gamma_0^{эл}$ в метаноле для уксусной кислоты 1,34, то в ацетоне 5,40 логарифмической единицы. Следует

обратить внимание на резкое различие величин $2 \lg \gamma_0^{эл}$ для различных групп кислот. Оно составляет $\sim 4,9 - 5,4$ логарифмической единицы для алифатических карбоновых кислот, $2,0 - 3,0$ для ароматических и около нуля для динитрофенолов.

Ацетон является типичным дифференцирующим растворителем. Действительно, величина $\Delta PK_{отн}$ у динитрофенолов имеет значение больше 3 логарифмических единиц, т. е. относительная сила карбоновых кислот и динитрофенолов изменяется в ацетоне в тысячу раз. Изменение величины $2 \lg \gamma_0$ ионов еще больше. $2 \lg \gamma_0$ ионов изменяется от $-2,58$ у уксусной кислоты до $+2,44$ у 2,6-динитрофенола. Относительная энергия ионов карбоновых кислот и фенолов изменяется в сто тысяч раз. Однако это резкое различие в изменении энергии ионов несколько компенсируется изменением энергии недиссоциированных молекул этих же кислот в ацетоне (различие в величинах $\lg \gamma_0$ молекул составляет две логарифмические единицы). Отсутствие заметного дифференцирующего действия ацетона по отношению к уксусной и монохлоруксусной кислоте по сравнению с бензойной является результатом компенсации двух эффектов. Так, для уксусной кислоты $\Delta 2 \lg \gamma_0$ ионов $-2,54$ и $\Delta 2 \lg \gamma_0$ молекул $-2,50$. Таким образом влияние растворителя на ионы и молекулы кислот одной природной группы взаимно компенсируется. В отличие от этого в случае кислот различных природных групп, когда ацетон проявляет дифференцирующее действие (фенолы), $\lg \gamma_0$ ионов и $\lg \gamma_0$ молекул не компенсируют друг друга. Таким образом одним из признаков дифференцирующего действия растворителя является отсутствие компенсации во влиянии растворителя на энергию ($\lg \gamma_0$) ионов и молекул. Такое большое различие во влиянии растворителей на энергию ионов и молекул, по сравнению с их влиянием на силу кислот в целом, зависящую от влияния растворителя на энергию ионов и молекул, а также то обстоятельство, что величины ΔPK различных кислот (особенно с одним носителем протона) близки между собой и ближе к величинам $2 \lg \gamma_0$ ионов сильных кислот, чем к величинам $2 \lg \gamma_0$ ионов соответствующих слабых кислот, может явиться следствием различия в взаимодействии растворителей с неполярными радикалами различных кислот, входящих как в состав молекул, так и ионов.

Об этом взаимодействии свидетельствует также увеличение растворимости ароматических карбоновых кислот в исследованных растворителях по сравнению с водой и одновременно значительно меньшее снижение растворимости солей производных бензойной кислоты, по сравнению с солями производных уксусной кислоты в неводных растворителях сравнительно с водой. Об этом свидетельствует также увеличение растворимости солей стеариновой и других высших жирных кислот в неводных растворителях по сравнению с водой.

Взаимная компенсация различий в величинах $\lg \gamma_0$ ионов и молекул при подсчетах влияния растворителей на силу кислот и на относительную их силу (для кислот с одинаковыми носителями протонов) говорит о том, что энергия взаимодействия растворителей с радикалом $A_{неп}$, входящим в состав аниона, и молекулы одной и той же кислоты близки между собой. Величины $\lg \gamma_0$ ионов (анионов) и молекул органических кислот включают одну и ту же величину $\frac{\Delta A_{неп}}{2,3kT}$, где $\Delta A_{неп}$ — изменение энергии взаимодействия радикала со средой при переходе от растворителя к растворителю. Так как $\Delta PK = 2 \lg \gamma_{0_{ион}} - 2 \lg \gamma_{0_{мол}}$, этот член исключается из выражения для подсчета влияния растворителя на силу кислот.

Из сказанного вытекает также, что в выражении (3) для $\lg \gamma_0$ ионов органических кислот должно включать, кроме величины $\frac{\Delta A_{сол}}{2,3kT}$, характеризующей взаимодействие дипольных молекул растворителя с зарядом

иона, еще и величину $\frac{\Delta A_{\text{неп}}}{2,3kT}$. Соответственно выражение (4) для $\lg \gamma_0$ молекул должно быть пополнено величиной $\frac{\Delta A_{\text{неп}}}{2,3kT}$. Выражение для ΔPK при этом не изменится. Таким образом изменение энергии взаимодействия неполярных радикалов органических кислот с растворителями мало влияет на изменение силы кислот и изменение их относительной силы (дифференцирующее действие) при переходе от растворителя к растворителю.

Действительно, причиной дифференцирующего действия является различие во взаимодействии не с радикалами ионов и молекул, а с самими кислотными группами кислот и с ионами [8, 19].

Интересно сравнить рассчитанные по разности величины $\lg \gamma_0$ молекул, приведенные в табл. 6, с величинами, полученными из растворимости по

Таблица 7

Сопоставление величин $\lg \gamma_0$ молекул, рассчитанных по разности $\Delta PK - 2\lg \gamma_{0\,\text{ион}}$ и из растворимости

Кислоты	Метанол		Ацетон	
	По разности	Из растворимости	По разности	Из растворимости
Бензойная	—1,98	—2,35	—3,21	—2,19
Салициловая	—2,34	—2,50	—2,72	—2,45
2,4-Динитрофенол	—2,36	—2,99	—2,60	—3,70
2,6-Динитрофенол	—1,68	—2,85	—2,86	—4,89

уравнению $\lg \gamma_{0_{\text{мол}}} = \frac{m_{H_2O}}{m_H}$. Для подсчетов нами были использованы данные о растворимости из справочника [20]. При этом для салициловой и бензойной кислот были использованы данные для 23° С, а не для 25° С. Ряд данных при 25° С был получен интерполяцией данных при других температурах. Подсчеты для смеси диоксана с водой не могли быть произведены в связи с отсутствием данных о растворимости, а для уксусной и монохлоруксусной кислот в связи с их неограниченной растворимостью в воде и ряде неводных растворителей.

Как показывает сопоставление (табл. 7), эти величины имеют один и тот же знак. Сравнительно плохое совпадение этих величин является результатом суммирования всех экспериментальных ошибок в величинах $\lg \gamma_0$ молекул, рассчитанных по разности, а главным образом, пренебрежением концентрационных коэффициентов активности γ^* насыщенных растворов кислот в неводных растворителях, в которых они хорошо растворимы; так, растворимость бензойной кислоты 775 г на 1000 г метанола и 573 г на 1000 г ацетона, того же порядка растворимости салициловой кислоты и нитрофенолов.

Как показали наши исследования спектров комбинационного рассеяния света [21] карбоновых кислот и фенолов в ацетоне и в метаноле, при таких концентрациях возникает значительная ассоциация молекул в димеры, что приводит к значительному снижению активности мономерных молекул по сравнению с общей концентрацией. Возможно также, что такие значительные расхождения, особенно у ацетона, объясняются пренебрежением ассоциации ионов при расчетах.

Для того чтобы установить, какой член в уравнении для $\lg \gamma_0$ ионов играет наибольшую роль во влиянии ацетона на изменение силы кислот, а также на его дифференцирующее действие, мы произвели сравнение силы кислот и величин $2\lg \gamma_0$ ионов для ацетона и смеси диоксана с

водой с одинаковой диэлектрической постоянной, равной 19,1. Эти данные приведены в табл. 8. Из этой таблицы следует, что в случае алифатических карбоновых кислот величина ΔPK практически определяется почти полностью $2 \lg \gamma_0$ ионов, отнесенных к смеси диоксана с водой в качестве стандарта. Разность между ΔPK и $2 \lg \gamma_0$ ионов составляет для уксусной кислоты — 0,23 логарифмической единицы, для монохлоруксусной — 0,04 логарифмической единицы.

Таблица 8

Ацетон — смесь диоксана с водой

Кислоты	ΔPK	$2\lg \gamma_{0\,ион}$	$\Delta PK - 2\lg\gamma_{0\,ион} = -\lg\gamma_{0\,мол}$	$2\lg \gamma_{0\,осн}$	$2\lg \gamma_0^{эл} = \frac{\Delta\Sigma A_{сол}}{2{,}3\,kT}$
Уксусная	4,35	4,58	—0,23	1,18	3,60
Монохлоруксусная	3,62	3,66	—0,04	1,18	2,48
Бензойная	4,11	2,70	1,41	1,18	1,52
Салициловая	3,49	2,48	1,01	1,18	1,30
2,4-Динитрофенол	2,36	2,14	0,22	1,18	0,96
2,6-Динитрофенол	2,74	1,98	0,76	1,18	0,80

Для бензойной и салициловой кислот влияние $2 \lg \gamma_0$ ионов уж далеко не полностью определяет изменение силы кислот.

Величина $\Delta PK - 2 \lg \gamma_{0_{ион}} = 2 \lg \gamma_{0_{мол}}$ составляет 1,41 логарифмической единицы для бензойной кислоты, 1,01 для салициловой. Это же имеет место и для динитрофенолов.

Так как в данном случае (табл. 8) мы сравниваем растворители с одинаковыми диэлектрическими постоянными, в уравнении (5) для $\lg \gamma_0$ ионов, отнесенных к смеси диоксана с водой как стандарту, член, зависящий от величины диэлектрической постоянной, равен нулю, а $\lg \gamma_0^{осн}$ для этого перехода является постоянной величиной, равной 1,18 ($\lg \gamma_{0\,ацетон}^{осн} - \lg \gamma_{0\,смесь}^{осн}$), различие в величинах $2 \lg \gamma_{0_{ион}}$ полностью определится различием энергии сольватации ионов молекулами растворителя. Эти величины, выраженные в логарифмических единицах, приведены в последнем столбце табл. 8. $\lg \gamma_0^{эл} = \frac{\Delta\Sigma A_{сол}}{2{,}3kT}$ изменяется от 3,60 для уксусной кислоты до 0,8 для 2,6-динитрофенола, показывая, что различное влияние ацетона на силу кислот при переходе от смеси диоксана с водой (растворитель, обладающий химическими свойствами, близкими к воде, но с диэлектрической постоянной как у ацетона) определяется в первую очередь различием в энергии сольватации (взаимодействия) ионов кислот различной природы с дипольными молекулами растворителя.

В связи со сказанным выше следует заметить, что этот член включает также различие в энергии взаимодействия неполярных радикалов с этими двумя растворителями.

Второй переменной величиной, определяющей дифференцирующее действие, как следует из табл. 8, является $\lg \gamma_0$ молекул кислоты, т. е. изменение собственной кислотности кислот различной природы в смеси диоксана с водой и ацетоне. Эти величины различаются в меньшей степени (от — 0,23 до + 1,41 логарифмической единицы).

Таким образом дифференцирующее действие ацетона и, вероятно, других дифференцирующих растворителей на силу кислот является результатом различия в энергии взаимодействия молекул и анионов (катион у всех кислот один и тот же) кислот различной природы с полярными молекулами растворителей и определяется химическими особенностями последних.

ВЫВОДЫ

1. Методом радиоактивных индикаторов определена растворимость ряда солей серебра: а) в воде: Ag — 2,4-динитрофенолят, Ag — 2,6-динитрофенолят, б) в метаноле: Ag — 2,4-динитрофенолят, Ag — 2,6-динитрофенолят; в) в ацетоне и смеси диоксана и воды ($D = 19{,}1$)

$$AgCl,\ CH_3COOAg,\ CH_2ClOOAg,\ C_6O_3COOAg,\ C_6H_5OHCOOAg,$$

Ag — 2,4-динитрофенолят, Ag — 2,6-динитрофенолят.

2. Оптическим методом при помощи монохроматора УМ-2 определены константы диссоциации 2,4- и 2,6-динитрофенола в смеси диоксана с водой с $D = 19{,}1$.

3. На основании э. д. с. концентрационных цепей с одинаковой ионной силой в полуэлементах определены константы диссоциации уксусной и монохлоруксусной кислот в безводном ацетоне.

4. Из данных о растворимости высчитаны единые нулевые коэффициенты активности γ_0 серебряных солей слабых органических кислот AgCl в метаноле, смеси диоксана с водой и ацетоне. Из этих данных и данных γ_0 HCl на основании правила аддитивности вычислены коэффициенты активности γ_0 ионов слабых органических кислот.

5. Сопоставлены изменения силы кислот при переходе от воды к смеси диоксана с водой, ацетону, метанолу с величинами $2 \lg \gamma_0$ ионов этих же кислот. Показано, что изменение энергии ионов этих кислот является главной причиной изменения их силы.

6. Сопоставлением изменения величин $PK_{отн} = -\lg K_{отн}$ (стандарт — бензойная кислота) с изменением величин $2 \lg \gamma_0$ ионов и $\lg \gamma_0$ молекул установлено, в какой степени изменение силы кислот и дифференцирующее действие растворителя на силу кислот зависит от его влияния на энергию ионов и молекул, а также, в какой степени влияние зависит от сольватации ионов дипольными молекулами растворителя.

При этом установлено, что при нивелирующем действии растворителя различие во влиянии растворителя на изменение энергии ионов и молекул отдельных кислот взаимно компенсируется. Дифференцирующее действие является результатом отсутствия такой компенсации.

7. Показано, что изменение энергии и величин $\lg \gamma_0$ ионов органических кислот происходит не только в связи с изменениями основности, диэлектрической постоянной и энергии взаимодействия дипольных молекул растворителя с зарядом иона, но и в связи с изменением энергии взаимодействия растворителя с неполярным радикалом, входящим в состав аниона. Соответственно изменение энергии и величины $\lg \gamma_0$ молекул органических кислот зависит не только от взаимодействия полярных групп молекул, являющихся носителем протонов, но и от энергии взаимодействия радикалов кислот с растворителями. Энергии взаимодействия радикала, входящего в состав кислоты и ее аниона, близки между собой. В связи с этим такое взаимодействие мало влияет на изменение силы кислот при переходе от одного растворителя к другому.

Университет им. А. М. Горького
Харьков

Поступила
30. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **28**, 2047, 1954.
2. Н. А. Измайлов, Труды Института химии ХГУ, **10**, 5,49, 1953.
3. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **23**, 647, 1949.
4. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **23**, 639, 1949.
5. Н. А. Измайлов и Б. В. Александров, Журн. физ. химии, **24**, 1004, 1950.
6. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров и Е. О. Вайль, ДАН, **74**, 91, 1950.
7. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **27**, 807, 1953.

8. Н. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова, Труды Института химии 7, 123, 135, 1950; К. П. Парцхаладзе, Автореферат диссертации, ХГУ, 1953.
9. S. M. Kolthoff, J. Lingaina. W. D. Larsen, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2514, 1938.
10. Г. Гарнед и Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952, стр. 542. Cr. K. Lincha. V. K. La-Mer, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1952, 1938. J. Minnicha. M. Kilpatrick, Journ. Phys. Chem., 43, 269, 1939.
11. Г. Гарнед и Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952, стр. 509.
12. K. Hess u H. Frahm, Ber. 71, 2627, 1938.
13. V. K. La-Mer a. H. Dawns, Chem. Rew., 13, 46, 1933.
14. Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 301.
15. J. Elliott a. M. Kilpatrick, Journ. Phys. Chem., 45, 454, 1941.
16. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Труды Института химии, 9, 207, 1951.
17. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 24, 321, 1950.
18. А. Н. Несмеянов, «Радиохимия», Сборник работ. Изд-во МГУ, 1952, стр. 83; В. В. Фомин, К. Е. Заборенко и М. Г. Колесников, там же, стр. 111.
19. Н. А. Измайлов и В. А. Кремер, Изв. АН СССР, сер. физич., 15, 565, 1951.
20. A. Seidell, Solubilities, New York, 1941.
21. Н. А. Измайлов и Л. М. Куцина, Изв. АН СССР, сер. физич., 17, 740, 1953.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАКАТОВ СЕРНОКИСЛЫХ И ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ

М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко

Изучение механизма реакций образования комплексных соединений, в частности аммиакатов из твердой соли и газообразного аммиака, представляет собой трудную и сложную задачу. В литературе почти отсутствуют работы, посвященные этому вопросу.

В опубликованных работах [1] нами установлен ряд новых и интересных фактов, связанных с кинетикой образования аммиакатов хлористого кадмия и цинка.

Настоящая работа посвящена изучению главным образом влияния температуры на скорость образования аммиакатов сернокислых солей кадмия, никеля, марганца и хлористых солей кадмия, марганца и цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика образования аммиакатов указанных солей изучена нами в широком интервале температур. Методика исследования описана в одной из опубликованных работ. Опыты проводились при постоянном давлении аммиака, равном 700 мм. Температура во время опытов поддерживалась постоянной с точностью 0,5°. Скорость реакции определялась по количеству куб. сантиметров аммиака, прореагировавшего в единицу времени.

Безводный $CdSO_4$ получался прокаливанием $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ в муфельной печи при 500 °С.

Кинетика образования аммиакатов $CdSO_4$ изучалась при температурах 0, 8, 18, 36, 55, 69, 83, 100°С. Экспериментально установлено, что при 0, 8, 18°С присоединяются шесть молекул аммиака, при 36, 55, 69°С — пять молекул, при 83, 100°С — две молеклы. При всех указанных температурах реакция начиналась с максимальной скоростью, которая уменьшалась с течением времени. Кинетический ход реакции, протекающей при температуре 0°С, представлен кривой *I* рис 1. Первая молекула аммиака при всех температурах до 69° присоединяется за одно и то же время, а именно за 30 сек. Присоединение следующих двух молекул происходит с различной скоростью. Начиная с 69°С, скорость реакции с повышением температуры уменьшается.

Таблица 1

$CdSO_4$	Температура в °С	0	8	18	36	55	69	83	100
	Температурный коэффициент	1	1	1	1	1	0,41	0,53	0,76
$NiSO_4$	Температура в °С	0	20	40	60	80	—	—	—
	Температурный коэффициент	1	1	1	1	1	—	—	—
$MnSO_4$	Температура в °С	—14	0	10	30	50	70	90	—
	Температурный коэффициент	1	1	0,67	0,45	0,25	—	—	—
$CdCl_2$	Температура в °С	—13	0	20	30	50	70	90	110
	Температурный коэффициент	0,88	0,99	0,63	0,56	0,85	—	1,25	1,63
$MnCl_2$	Температура в °С	0	10	20	30	50	—	—	—
	Температурный коэффициент	1	1	1	1	1	—	—	—
$ZnCl_2$	Температура в °С	0	20	40	60	—	—	—	—
	Температурный коэффициент	—	0,35	0,83	0,84	—	—	—	—

Температурный коэффициент реакции, как видно из табл. 1, до 55°С равен единице, а выше 55° меньше единицы. При 100°С скорость присоединения первой молекулы составляет 7% скорости при 55°С.

Кинетика образования аммиакатов $NiSO_4$ изучалась при 0, 20, 40, 60, 80° С. Результаты опытов, проведенных при указанных температурах, показали, что первая молекула аммиака при всех температурах присоединяется за одно и то же время, а именно за 30 сек. Скорость присоединения при указанных температурах к навеске 0,02 г равна 5,8 см³/мин. Температурный коэффициент реакции приведен в табл. 1, из которой видно, что в интервале 0 — 80°С он равен единице. Таким образом скорость реакции образования аммиакатов не зависит от температуры.

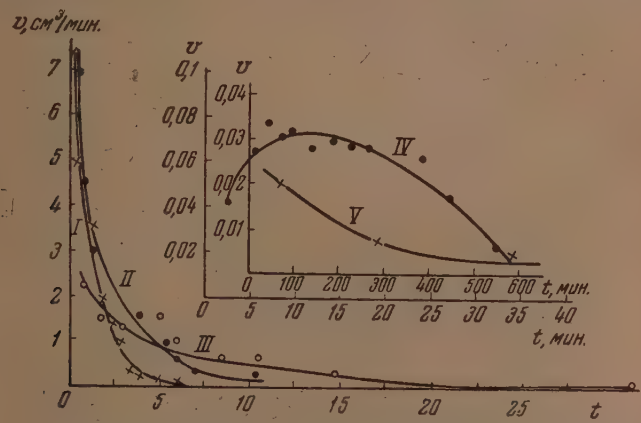


Рис. 1. Зависимость скорости образования аммиакатов: *I* — $CdSO_4 \cdot 6NH_3$; *II* — $NiSO_4 \cdot 6NH_3$; *III* — $CdCl_2 \cdot 6NH_3$; I_2 — $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ при 0° и *V* — $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ при 60° от времени

Скорость присоединения последующих молекул аммиака, начиная с 60°С, замедляется. При всех изученных температурах ход кинетической кривой скорость — время аналогичен кривой *II* рис. 1.

Несколько иной ход имели кривые скорость — время для реакции образования аммиакатов $MnSO_4$. Безводный сернокислый марганец получался нагреванием кристаллогидрата при 250°С. Кинетика образования аммиакатов $MnSO_4$ изучена при следующих температурах: — 14, 0,10 30, 50, 70, 90°С. Ход кривой скорость — время при температуре 0°С представлен кривой *II* рис. 2. С повышением температуры уменьшается начальная скорость и высота максимума. При 50 и 70°С реакция шла настолько медленно, что за 1 час. присоединялось только 0,5 см аммиака, что соответствовало присоединению к молекуле соли 0,13 молекулы аммиака. С повышением температуры скорость реакции резко падает.

Кинетика образования аммиакатов $CaCl_2$ изучена при температурах — 13, 0, 20, 40, 50, 70, 90, 110, 130°С. Исходный $CdCl_2$, содержащий одну молекулу воды, обезвоживался при температуре 120—130° С. Максимальная величина скорости реакции наблюдается в начальный момент, а затем постепенно уменьшается при всех температурах, кроме 40 и 50° С.

Кривой *III* рис. 2 показана зависимость скорости реакции от времени при 40° С, а кривой *III* рис. 1 при 0° С. Скорость реакции в максимуме с повышением температуры от 40 до 50° С уменьшается в 7,85 раза.

С повышением температуры скорость присоединения аммиака уменьшалась, и при 70° С реакция протекала настолько медленно, что за 536 мин. присоединилось только 3,8 см³ аммиака, в то время как при 0° С за 30 сек.

присоединилось 4,5 см³. Начиная с 90° С и выше, реакция протекала быстрее и с большей скоростью в начальный момент, чем при 70° С.

Кинетика образования аммиакатов $MnCl_2$, изучена при 0, 10, 20, 30, 50° С. $MnCl_2 \cdot n\ H_2O$ освобождался от кристаллизационной воды нагреванием до 130° С в вакууме.

Результаты измерений при 0° С представлены кривой *I* рис. 2. Уменьшение скорости реакции с повышением температуры наблюдается только после присоединения двух-трех молекул аммиака. Скорость же присоединения первых двух молекул аммиака одинаковая и не зависит от температуры.

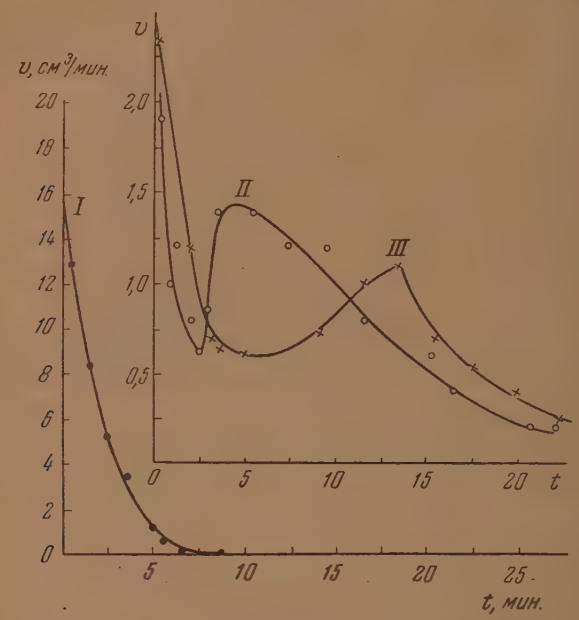


Рис. 2. Зависимость скорости образования аммиакатов: *I*—$MnCl_2 \cdot 6NH_3$; *II*—$MnSO_4 \cdot 6NH_3$ при 0° С и *III*—$CdCl_2 \cdot 5NH_3$ при 40° от времени

Кинетика образования аммиакатов $ZnCl_2$ исследовалась при 0, 20, 40, 60, 80° С. Хлористый цинк представлял собой кристаллическую безводную соль. Зависимость скорости реакции от времени при 0° С графически представлена кривой *IV* рис. 1. Аналогичный ход кривых наблюдается при 20 и 50° С. С повышением температуры реакция сильно замедляется, а максимум скорости наступает через большой промежуток времени.

При 60 и 80° С скорость реакции, как видно из рис. 1 (кривая *V*), максимальная в начальный момент и с течением времени уменьшается. Уменьшение скорости реакции образования аммиакатов с повышением температуры можно было бы объяснить, исходя из предположения, что реакция протекает с адсобированным аммиаком, и адсорбция последнего уменьшается с повышением температуры. Для проверки этого предположения проведена серия опытов по изучению влияния температуры на адсорбцию аммиака.

В качестве объекта исследования нами взят $CdCO_3$, так как аммиак с последним не реагирует. Изучено также влияние давления на адсорбцию при 0 и 40°С. Навеска $CdCO_3$ для опытов бралась равной 1 г. Опыты проводились при 535, 453, 350, 268, 165,5 и 72,5 мм. Результаты экспе-

риментальных данных представлены на рис. 3. На оси абсцисс отложено давление аммиака, на оси ординат — приведенное к нормальным условиям количество куб. сантиметров адсорбированного аммиака. На рис. 4 отложены по осям обратные величины давления и количества адсорбированного аммиака.

Найденная нами зависимость между $1/x$ и $1/p_{NH_3}$ указывает на то, что поглощение аммиака солью обусловлено не химическим процессом, а ад-

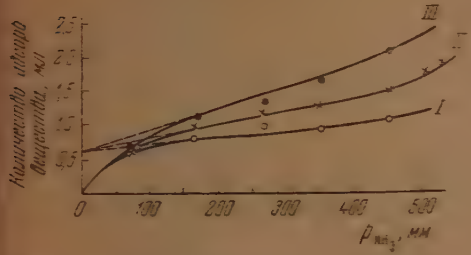


Рис. 3. Зависимость количества адсорбированного аммиака углекислым кадмием от давления при I — 90°, II — 40°, III — 0° С

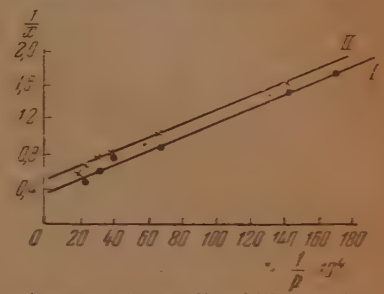


Рис. 4. Анализ экспериментальных данных по адсорбции аммиака при 0° — кривая I и 40° — кривая II при помощи уравнения: $1/x = + 1$

сорбцией, и, следовательно, реакция образования аммиакатов должна протекать с адсорбированным аммиаком.

Значения n в уравнении

$$x = k p_{NH_3}^n,$$

где x — количество адсорбированного аммиака в см³; P_{NH} — давление аммиака, соответственно при 0 и 40° С, равно 0,61 и 0,48. Как видно, значения n с повышением температуры уменьшаются.

Количество адсорбированного аммиака в зависимости от давления, как это видно из рис. 4, выражается кривыми I и II. Некоторые авторы [2] считают, что экстраполяция прямолинейного участка до пересечения с осью ординат дает количество адсорбированного газа, отвечающего образованию мономолекулярного слоя. Однако М. М. Дубинин считает [3], что завершению образования мономолекулярного слоя отвечает точка перехода кривой на прямолинейный участок.

С целью выяснения влияния температуры на количество адсорбированного аммиака нами проведены опыты при температурах 0, 20, 40, 70, 90° С и давлении аммиака в 457 мм с солью другой дисперсности. Навеска во всех опытах была 1 г. Изменение количества адсорбированного аммиака в зависимости от температуры представлено в табл. 2.

Таблица 2

Температура в °С	0	20	40	70	90
Количество адсорбированного аммиака в см³	5,3	4,8	3,5	2,4	2,1

При изменении температуры от 0 до 90° С количество адсорбированного аммиака уменьшается всего лишь в 2,5 раза, а скорость реакции — в сотни

раз. Таким образом ясно, что наблюдаемое уменьшение скорости реакции с возрастанием температуры не может быть в ряде случаев объяснено уменьшением адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по изучению влияния температуры на скорость образования аммиакатов показывают, что скорость образования некоторых аммиакатов, как, например, $MnCl_2 \cdot 6NH_3$, $NiSO_4 \cdot 6NH_3$, не зависит от температуры. Аналогичное явление наблюдается при более

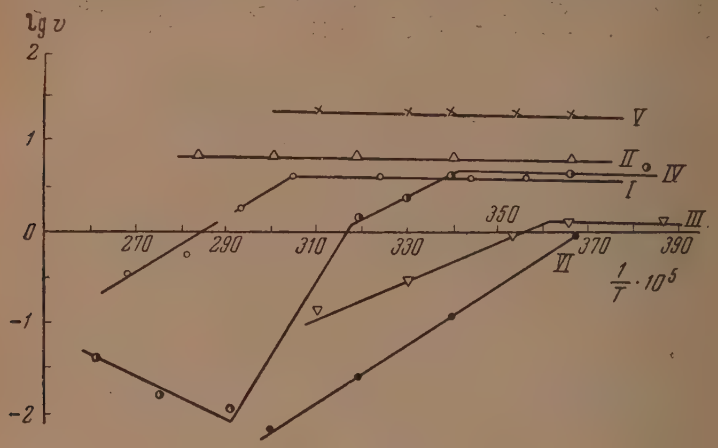


Рис. 5. Зависимость логарифма скорости образования аммиакатов солей: *I* — $CdSO_4$, *II* — $NiSO_4$, *III* — $MnSO_4$, *IV* — $CdCl_2$, *V* — $MnCl_2$; *VI* — $ZnCl_2$ от $^1/_T$.

низких температурах и при образовании аммиакатов $CdSO_4 \cdot 6NH_3$, $CdCl_2 \cdot 6NH_3$, $MnSO_4 \cdot 6NH_3$.

Эти данные представляют интерес не только для понимания механизма реакции образования аммиакатов, но и для других реакций, протекающих на межфазовой границе. Нарастание скорости, а также протекание топохимических реакций на границе раздела двух твердых фаз многие объясняют катализом твердого твердым. Однако реакции, не требующие энергии активации, вряд ли нуждаются в катализе твердого твердым, и протекание их, а также и других топохимических реакций на межфазовой границе обусловлено другими причинами [4].

Для ряда солей скорость реакции сильно замедляется с повышением температуры. Кривыми рис. 5 представлена завимость $\lg v$ от $1/T$. Уменьшение скорости реакции с увеличением температуры может быть следствием ряда причин. Рассмотрим главные из них. Реакция образования аммиаката является обратимой, и увеличение температуры должно приводить к увеличению скоростей обратной реакции, а следовательно, и к уменьшению скорости образования.

При температурах 0° и ниже давление NH_3 над изученными нами гексааммиакатами составляет несколько миллиметров [5, 6], и, следовательно, скоростью обратной реакции можно пренебречь. При более высоких температурах, например 70—100° С, давление NH_3 велико, и в условиях наших опытов гексааммиакаты не образуются. Однако над диаммиакатами даже при этих температурах упругость диссоциации составляет от долей до нескольких миллиметров (~10). Следовательно, диссоциация гексааммиаката не должна влиять на скорость образования диаммиакатов в

изученном нами интервале температур. Полагая, что вероятность присоединения последующих молекул аммиака должна быть не больше, чем первых двух, мы приходим, таким образом, к выводу, что диссоциация при увеличении температуры может уменьшить скорость образования аммиакатов не более чем в три раза. В действительности, при образовании аммиакатом сернокислого марганца, хлористого кадмия и других солей скорость реакции с повышением температуры до 100° С уменьшается в сотни раз.

Второй причиной уменьшения скорости реакции с повышением температуры может быть уменьшение адсорбции аммиака на реакционной поверхности. Изучение адсорбции аммиака углекислым кадмием и другими солями показывает, что температурный коэффициент адсорбции в интервале 0—100° С близок к единице, и количество адсорбированного аммиака в указанном интервале температур изменяется в 3—5 раз.

В тех случаях, когда реакция не сопровождается побочными процессами, что имеет место в случае образования аммиакатов хлористого марганца, сернокислого никеля и других, температурный коэффициент реакции равен практически единице. Это дает нам основание считать, что уменьшение адсорбции также не может быть причиной наблюдаемого резкого уменьшения скорости образования некоторых аммиакатов.

Третьей причиной резкого уменьшения скорости реакции является образование смешанных кристаллов между исходной солью и промежуточными продуктами (аммиакатами), промежуточными продуктами и конечными продуктами присоединения аммиака. В том случае, когда промежуточные аммиакаты образуют смешанные кристаллы с исходной солью или другими промежуточными аммиакатами, присоединение последних (одной или двух) молекул аммиака должно приводить к образованию конечных продуктов и, следовательно, к разрушению смешанных кристаллов. Образование смешанных кристаллов в этом случае не должно сильно влиять на скорость реакции. Скорость суммарного процесса будет определяться в основном скоростью присоединения последних молекул аммиака. Если смешанные кристаллы образуются с конечными продуктами, тогда вокруг непрореагировавшего вещества образуется пленка вследствие того, что реакция протекает без разрушения кристаллической решетки, и реакция практически может полностью прекратиться. При ограниченной растворимости одного компонента в другом в процессе реакции может наступить пересыщение, приводящее к распаду смешанных кристаллов, к частичному обнажению поверхности непрореагировавшей соли и, следовательно, к увеличению скорости реакции. Так как образование зародышей новой фазы происходит на отдельных участках поверхности или дефектах решетки, и зародыши во времени растут, то и скорость реакции должна увеличиваться. Этим можно объяснить появление минимума и максимума на кривых скорость—время в реакциях образования аммиакатов хлористого кадмия при 40—50° С и сернокислого марганца. Образующийся пентааммиакат при 40—50° С, по литературным данным [7, 8], дает смешанные кристаллы с тетрааммиакатом хлористого кадмия. Упругость диссоциации в этом случае, как показал Бильц, зависит от количества образующегося тетрааммиаката. Аммиакаты сернокислого марганца и кадмия хлористого и иодистого кадмия также дают смешанные кристаллы, что приводит к резкому падению скорости реакции при повышении температуры, в то время как серпокислый никель их не образует [8], и реакция протекает нормально.

Рентгенографические исследования образцов исходной соли $CdCl_2$, продукта присоединения к соли 0,5 моля аммиака при 90° С и гексааммиаката хлористого кадмия, полученного при 0°С, показали совпадение линий на дебаеграмме для первых двух образцов. Дебаеграмма гексааммиаката хлористого кадмия существенно отличается от прежних двух. При 90° С присоединение 0,5 моля аммиака не связано с перестрой-

кой кристаллической решетки, и структура сохраняется прежней, в то время как при образовании гексааммиаката происходит разрушение и образование новой решетки. Образованием смешанных кристаллов, когда к молекуле присоединяется одна или две молекулы аммиака, и объясняется малая скорость реакции при высоких температурах.

Можно было бы допустить, что уменьшение скорости реакции при повышении температуры связано с полимолекулярностью реакции. Однако изучение зависимости скорости реакции от давления аммиака показало, что реакция по отношению к аммиаку протекает по уравнению первого и не выше второго порядка [1, 9]. Кроме того, наличие постоянного температурного коэффициента, равного единице, у некоторых реакций, а также скачкообразное изменение скорости при переходе от одних температур к другим не могут быть объяснены полимолекулярностью реакции. В отдельных случаях, когда скорость изменяется пропорциональнo квадрату давления аммиака, что наблюдалось, например, при образовании аммиакатов хлористого цинка и сернокислого кадмия [1, 9], уменьшение скорости может быть частично объяснено порядком реакции.

Реакция образования аммиакатов несомненно протекает через ряд последовательных стадий с образованием промежуточных продуктов, которые при взаимодействии с аммиаком дают конечный продукт. Таким образом присоединение аммиака к соли можно представить следующей схемой:

$$\mathrm{Me}\,x_2 + n_1\,\mathrm{NH_3} \rightarrow \mathrm{Me}\,(\mathrm{NH_3})_{n_1}x_2; \tag{1}$$

$$\mathrm{Me}\,(\mathrm{NH_3})_{n_1}x_2 + n_2\,\mathrm{NH_3} \rightarrow \mathrm{Me}\,(\mathrm{NH_3})_{n_1+n_2}x_2; \tag{2}$$

$$\mathrm{Me}\,(\mathrm{NH_3})_{n_1+n_2}x_2 + n_3\,\mathrm{NH_3} \rightarrow \mathrm{Me}\,(\mathrm{NH_3})_{n_1+n_2+n_3}x_2; \tag{3}$$

. . . . . .

Рассмотрим наиболее простой случай, когда образуется один промежуточный продукт. Наблюдаемая скорость реакции будет определяться скоростью присоединения аммиака к исходной соли и скоростью присоединения к промежуточному продукту

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + k'\,(a-x)^{2/3}p^n_{\mathrm{NH_3}} + k''\,(x-y)^{2/3}p^n_{\mathrm{NH_3}}, \tag{4}$$

где $(a-x)^{2/3}$ и $(x-y)^{2/3}$ — величины, пропорциональные реакционной поверхности. Так как решение уравнения (4) представляет значительные математические трудности, то вместо него воспользуемся следующим уравнением:

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = k_1'\,(a-x)\,p^n_{\mathrm{NH_3}} + k_2'\,(x-y)\,p^n_{\mathrm{NH_3}}. \tag{5}$$

Характер кинетических кривых и интересующие нас закономерности при такой замене не изменяются. Различие будет заключаться в том, что скорость реакции, подчиняющаяся уравнению (4), будет убывать по мере расходования соли медленнее, чем по уравнению (5). Вводя $p^n_{\mathrm{NH_3}}$ в константу и решая уравнение (5), получаем

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} = a\,\frac{k_1}{k_1-k_2}\,[(k_1-2k_2)\,e^{-k_1t} + k_2e^{-k_2t}] = f\,(t). \tag{6}$$

Приравняв первую производную уравнения (6) нулю, находим корень

$$t_1 = \frac{1}{k_1-k_2}\,\ln\frac{k_1\,(2k_2-k_1)}{k_2^2}. \tag{7}$$

Для существования экстремума необходимо, чтобы

$$\frac{k_1(2k_2-k_1)}{k_2^2}>0 \tag{8}$$

и

$$\frac{k_1(2k_2-k_1)}{k_2^2}<1, \tag{9}$$

откуда находим

$$k_1-k_2<0.$$

Для существования экстремума необходимо, чтобы $k_2>k_1$. Докажем, что найденному экстремуму отвечает максимум на кривых скорость — время при $t=t_1$. Вторая производная от $f(t)$ уравнения (6) будет равна

$$f''(t)=\frac{ak_1}{k_1-k_2}\left[(k_1-2k_1^3k_2)\,e^{-k_1t}+k_2^3e^{-k_2t}\right] \tag{10}$$

и имеет корень, равный

$$t_2=\frac{1}{k_1-k_2}\ln\frac{k_1^2(2k_2-k_1)}{k_2^3}. \tag{11}$$

Так как $k_1/k_2<1$, то из уравнений (4) и (11) следует, что $t_2>t_1$. Так как t_2 есть единственный корень функции $f''(t)$, то последняя сохраняет знак при $t<t_2$. В частности, $f''(0)$ и $f''(t_1)$ имеют один и тот же знак. Поэтому достаточно убедиться, что $f''(0)<0$. Имеем

$$f''(0)=\frac{ak_1}{k_1-k_2}(k_1^3-2k_1^2k_2+k_2^3).$$

Так как

$$\frac{ak_1}{k_1-k_2}<0,$$

то достаточно показать, что

$$k_1^3-2k_1^2k_2+k_2^3>0.$$

Разделив на k_2^3, получаем

$$\alpha^3-2\alpha^2+1>0,$$

где $\alpha=k_1/k_2$. Имеем

$$\varphi(0)=\alpha^3-2\alpha^2+1$$

обращается в нуль при $\alpha=1$. Если же $0<\alpha<1$, то по формуле конечных приращений

$$\varphi(\alpha)-\varphi(1)=(\alpha-1)\,\varphi(c),\ \text{где}\ \alpha<c<1.$$

Но $\varphi'(c)=3c^2-4c$, ибо $0<\alpha<c<1$, поэтому $\varphi(\alpha)-\varphi(1)>0$, что и требовалось доказать.

Если в реакцию вступают одновременно все кристаллы исходной соли и реакция начинается на всей поверхности, то кинетическая кривая будет иметь вид, сходный с кривой *IV* рис. 1.

Таким образом, когда $k_2>k_1$, образование аммиакатов должно протекать с максимумом на кривых скорость—время. При $k_2<k_1$ и $k_2=k_1$ реакция от начала до конца должна протекать с уменьшением скорости во времени.

Так как энергия связи при присоединении последующих молекул аммиака к ионам соли уменьшается, то вероятность присоединения мо-

лекул аммиака к промежуточным продуктам, содержащим аммиак, должна уменьшаться, а следовательно, k_2, k_3 и т. д. не должны быть больше k_1 Так как максимум на кривых скорость — время появляется, как это только доказано, когда $k_2 > k_1$, то последовательное протекание реакции не должно было бы приводить к образованию максимумов, а следовательно, и минимумов. Однако при присоединении молекул аммиака имеет место увеличение дисперсности, что должно привести к увеличению реакционной поверхности промежуточного продукта, которая изменяется пропорционально $(x - y)^{2/3}$, может значительно перекрывать уменьшение реакционной поверхности исходной соли $k(a-x)^{2/3}$, и реакция будет протекать с нарастанием скорости, даже если вероятность присоединения последующих молекул аммиака будет меньше, чем первых.

Таким образом доказано, что когда реакция присоединения аммиака протекает с образованием, по крайней мере, одного промежуточного продукта минимума на кривых скорость—время, а следовательно, и максимума после минимума наблюдаться не должно. Однако при указанных соотношениях k_2 и k_1 реакция будет протекать с нарастанием скорости.

Это положение может быть распространено на все топохимические реакции, протекающие с образованием промежуточных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что температурный коэффициент образования аммиакатов в интервале температур 0—80°С для сернокислого никеля, 0—55°С для сернокислого кадмия и 0—50° С для хлористого марганца равен единице, а для реакции образования аммиакатов хлористого кадмия и цинка в интервале 0—60° С, сернокислого марганца в интервале 0—50° С и сернокислого кадмия в интервале 55—100° С меньше единицы.

2. Резкое уменьшение скорости реакции при повышении температуры, наблюдаемое при образовании аммиакатов сернокислого марганца, хлористого кадмия и других, при более высоких температурах связано с образованием смешанных кристаллов.

3. Появление минимума, а затем максимума на кривых скорость—время, наблюдаемое при образовании аммиакатов сернокислого марганца и хлористого кадмия при 40—50° С, связано с образованием и распадом смешанных кристаллов.

4. Показано теоретически, что при образовании промежуточного продукта скорость реакции будет протекать через максимум при условии, когда $k_2 > k_1$. Минимума на кривой скорость—время ни при каких соотношениях констант наблюдаться не должно.

5. Измерение адсорбции аммиака на некоторых солях дает основание считать, что образование аммиакатов протекает с адсорбированным аммиаком.

Белорусский государственный
университет
Минск

Поступила
1.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко, Журн. физ. химии, **28**, 102, 109, 1954.
2. Emmetta. Brunauer, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1754, 1935; **59**, 1553, 1937.
3. М. М. Дубинин. Статья в «Проблемах кин. и кат.», т. V, 1948.
4. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **29**, 49, 1955.
5. Landolt-Bornstein, Phys.-chem. Tabell., I. Engänz., 773, 1927.
6. Gmelin's Handbuch der anorg. Chem., 8, 112, 1925, 8, 178, 1924.
7. Biltzu. Mau, Zs. anorg. u allg. Chem., **148**, 170, 1925; Biltzu. Messerknecht, Zs. anorg. u. allg. Chem., **129**, 161, 1923.
8. Ephraim, Ber., **52**, 957, 1919; **59**, 1219, 1926.
9. М. М. Павлюченко, Ученые записки Белгосун-та им. В. И. Ленина, вып. 20, серия хим., 1954.

РОЛЬ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ НАФТАЛИНА НА ПЛАВЛЕНОЙ ПЯТИОКИСИ ВАНАДИЯ

Г. П. Корнейчук, Я. В. Жигайло, В. А. Ройтер и И. П. Гаркавенко

При окислении нафталина на плавленой пятиокиси ванадия, кроме главного продукта — фталевого ангидрида, — образуются значительные количества побочных (нафтохиноны, малеиновый ангидрид, фталевая и бензойная кислоты) и продуктов глубокого окисления—углекислоты и воды. Целью настоящей работы было выяснить, не является ли наблюдаемая недостаточная селективность катализатора следствием влияния макрофакторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОСТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА

Плавленая пятиокись ванадия является довольно плотным и компактным материалом. Однако нами было поставлено количественное исследование ее макроструктуры. Из куска технического катализатора была вырезана диафрагма диаметром 2,35 см и толщиной 0,75 см и изучены диффузия через нее углекислоты, газопроницаемость и пористость ее. Методика эксперимента и обработки результатов изложены в статье [1].

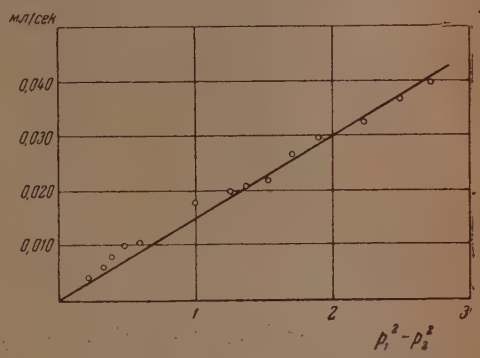


Рис. 1. Газопроницаемость диафрагмы из плавленой пятиокиси ванадия по воздуху

Было установлено, что диафрагма пориста, через нее с заметной скоростью происходит истечение и диффузия газов.

На рис. 1 приведены результаты измерения газопроницаемости (по воздуху). Скорость диффузии углекислого газа через диафрагму при перепаде концентраций ΔC—1,00 мл/мл, при температуре 25° С оказалась равной 0,00345 МЛ НТД/сек.; кажущийся удельный вес 2,88.

На основании этих экспериментальных данных рассчитаны следующие макрокинетические и макроструктурные характеристики катализатора.

Таблица 1

Пористость	$\rho = 14\%$
Эффективный коэффициент диффузии по углекислоте	$D^* = 0{,}6 \cdot 10^{-3}$ см²/сек.
Коэффициент газопроницаемости	$m_0 = 0{,}0025$ мл/сек.см.ат³
Средний диаметр пор	$d = 0{,}85 \cdot 10^{-4}$ см
Эффективная длина пор (коэффициент извилистости)	$l^* = 3{,}4$
Число пор в 1 см³	$N = 7 \cdot 10^6$
Величина поверхности пор	$S = 6{,}5 \cdot 10^3$ см²/см³

Таким образом, несмотря на кажущуюся компактность, катализатор имеет значительную внутреннюю поверхность, величина которой в сотни раз превышает размеры внешней поверхности кусков катализатора. Поверхность пор достаточно трудно доступна из-за значительной извилистости и малого диаметра последних. Естественно поэтому было изучить роль этой внутренней поверхности в процессе катализа, что надежнее всего было сделать методом диафрагм, разработанным в нашей лаборатории [2,3].

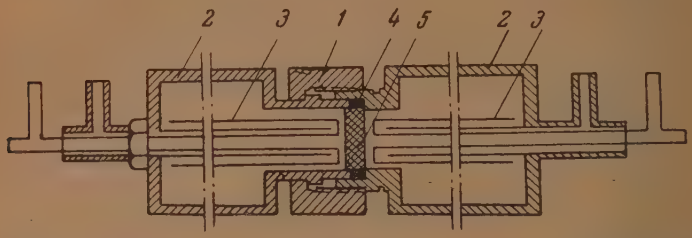


Рис. 2. Стальной контактный аппарат. *1* — накидная гайка, скрепляющая камеры реактора; *2* — камеры реактора, *3* — теплообменники, *4* — тальк для уплотнения диафрагмы, *5* — диафрагма.

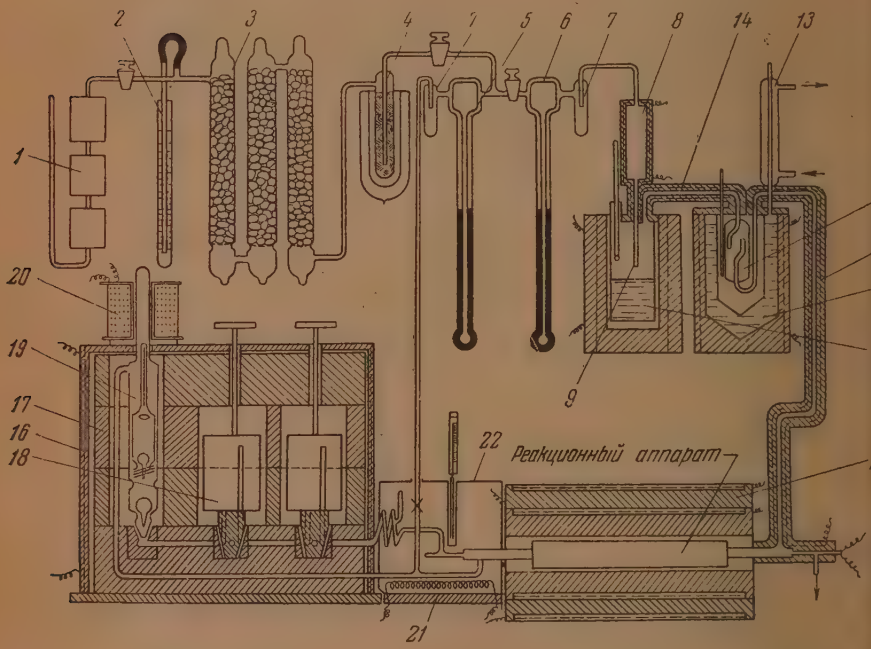


Рис. 3. Схема установки: *1* — фильтры для очистки воздуха, *2* — манностат, *3* — трубки с натронной известью и хлористым кальцием, *4* — ловушка с насадкой из битого стекла, погруженная в жидкий кислород, *5*, *6* — реометры, *7* — брызгоулавливатели, *8* — трубка в печи для предварительного нагрева воздуха, *9* — испаритель нафталина, *10* — термостат для конденсации избыточного нафталина в смеси, *11* — термостатная жидкость — смесь глицерина с водой, *12* — нафталин в испарителе, *13* — обратный холодильник, *14* — термостатированная трубка для подвода смеси в реактор, *15* — блочная печь из алюминия, *16* — съемная печь для нагревания алюминиевых блоков термостата цикла, *17* — алюминиевые блоки, *18* — металлические краны — отборники проб, *19* — насос, обеспечивающий циркуляцию газа в цикле, *20* — электромагнитная катушка, *21* — печь, *22* — термостат

Вырезанная из куска катализатора диафрагма толщиной $\rho = 0{,}86$ см, диаметром $d = 2{,}34$ см, весом 10,98 г уплотнялась (при помощи талька) в стальном контактном аппарате, изображенном на рис. 2.

Аппарат помещался в блочную каскадную печь из алюминия, конструкция которой описана в работе [4], позволяющую поддерживать температуру с точностью 0,1° С.

Одна сторона диафрагмы могла омываться потоком нафталино-воздушной смеси, с другой (замкнутой) стороны диафрагмы газы непрерывно циркулировали. При помощи кранов-пробоотборников из цикла могли отбираться пробы газа на анализ без нарушения циркуляции и концентраций в цикле.

Схема всей установки изображена на рис. 3, схема металлического крана-пробоотборника — на рис. 4.

Воздух, подаваемый воздуходувкой, пройдя фильтры *1*, колонки для сушки *3* и ловушку, охлаждаемую жидким кислородом *4*, высушенный и очищенный от углекислоты, поступал через реометр в левую камеру реактора, составляющего цикл с циркуляционным насосом и двумя отборниками проб, и на выходе мог анализироваться.

В опытах с замкнутым объемом после продувки прибора воздухом он отключался от установки (трубки переплавлялись в местах, отмеченных на схеме крестиками). В дальнейшем эта порция воздуха циркулировала при помощи насоса со скоростью 20—30 л/час.

Отдельно струя воздуха через реометр *6* поступала в сосуд предварительного нагрева *8*, в испаритель нафталина, нагретый до 112° С, обогащалась нафталином, попадала затем в термостат, нагретый до 109° С, где окончательно устанавливалась концентрация нафталина в воздухе 1 : 20 (по весу). Нафталино-воздушная смесь вводилась в правую камеру реактора, омывала диафрагму и выводилась наружу для анализа.

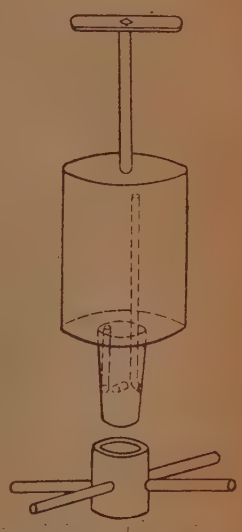


Рис. 4. Схема металлического крана-пробоотборника

Исследование диффузии нафталина

Через правую камеру продувалась нафталино-воздушная смесь со скоростью 200 мл/мин., через левую — чистый воздух с той же скоростью. На выходе из левой камеры воздух пропускался через предварительно взвешенную ловушку, погруженную в дьюаровский сосуд со смесью твердой углекислоты со спиртом, в которой конденсировался нафталин; количество последнего определялось взвешиванием ловушки.

Опыты проводились при 170° С. При этой температуре никаких следов окисления нафталина не обнаруживалось. Пары нафталина из правой камеры диффундировали сквозь диафрагму в левую часть реакционного сосуда со скоростью 13, $12 \cdot 10^{-5}$ мл/сек., что соответствует эффективному коэффициенту диффузии по нафталину D^* — $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ см²/сек*.

Исследование состава газов в замкнутом цикле во время катализа

Левая часть реакционного прибора вместе с циркуляционным насосом и пробоотборниками после продувки ее воздухом отключалась от установки и включалась циркуляция со скоростью 20—30 л/час. Через правую часть реактора непрерывно пропускалась нафталино-воздушная смесь (1 : 20) со скоростью 200 мл/мин. На выходе из реактора смесь периодически анализировалась на содержание CO_2, CO, O_2, фталевого ангидрида и нафтохинонов. Анализ на CO_2, CO и O_2 производился в газоанализаторе, фталевого ангидрида — титрованием щелочью, нафтохинонов — колориметрически.

Раз в сутки производился анализ газа в замкнутом объеме на содержание тех же продуктов. Для этого кран-пробоотборник поворачивался и газ отбирался на анализ без нарушения циркуляции, которая продолжалась через отдельный ход крана.

В опытах, проведенных при температуре 440° С, ни в проточной, ни в замкнутой части аппарата никаких продуктов окисления нафталина обнаружено не было.

---

* Неполное соответствие между этим значением D^* и измеренным по CO_2 (с учетом разницы температур и молекулярных весов) объясняется недостаточной однородностью массы катализатора (образцы разные).

В опытах, проведенных при температурах 385—410° С, в проточной части всегда обнаруживались фталевый ангидрид, окислы углерода, в замкнутой же части только окислы углерода. Ни нафталина, ни продуктов его неполного окисления ни разу обнаружить не удалось, хотя, как это показано выше, нафталин имел возможность с достаточной скоростью диффундировать через диафрагму. В качестве примера приводим в табл. 2 результаты одного из опытов при 400° С.

Таблица 2

	CO_2 %	CO %	O_2 %	Фталевый ангидрид г/л	Нафтохинон г/л
В проточной камере	3,15	0,3	16,2	0,017	—
В замкнутом объеме	3,0	0,14	17,0	0,000	0,000

Очевидно, нафталин, диффундируя через диафрагму, успевает при этой температуре полностью окислиться в углекислоту.

Для дополнительной проверки этого вывода замкнутый объем предварительно заполняли газовой смесью, прошедшей через проточную камеру, т. е. содержащей, кроме продуктов полного окисления, фталевый ангидрид и остатки неокисленного нафталина. В отдельных опытах в цикл предварительно вводился чистый нафталин. Во всех случаях через несколько часов в замкнутом объеме ни нафталина, ни полупродуктов не оставалось. Примеры анализов газовой смеси в замкнутом объеме в этих опытах при температуре 400° С приведены в табл. 3.

Таблица 3

	CO_2 %	CO %	O_2 %	Фталевый ангидрид г/л	Нафтохинон г/л
Прибор предварительно заполнен смесью из проточной части	5,6	0,83	14,8	0,000	0,000
В прибор предварительно добавлено 0,4 г нафталина	7,3	0,56	12,6	0,000	0,000

Изложенные результаты показывают, что при работе куска катализатора нафталин и фталевый ангидрид, диффундируя в глубь куска, полностью окисляются в порах катализатора, что понижает избирательность действия последнего.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗОГРЕВОВ В КУСКЕ КАТАЛИЗАТОРА

Процесс окисления нафталина во фталевый ангидрид, а тем более полное окисление его, сильно экзотермичны. Поэтому возможны разогревы катализатора по отношению к омывающему газу. Условия возникновения разогревов были экспериментально исследованы следующим образом:

Из плавленой пятиокиси ванадия изготавливался цилиндрик диаметром 7 мм и высотой 10 мм. По его оси с одного торца просверливался канал диаметром 0,7 мм, доходящий до половины высоты цилиндрика. В этот канал вводился один спай дифференциальной термопары (нихром-константан), после чего канал и оба торца цилиндрика закрывались каолиновой замазкой так, что реакция в основном протекала на

боковой поверхности цилиндра. Второй спай термопары помещался в среде газа на 1,5 см дальше катализатора по ходу газа. Дополнительный спай позволял измерять абсолютную температуру газа. Катализатор помещался в прибор, изображенный на рис. 5.

Схема измерительной части изображена на рис. 6.

Через аппарат, находящийся в печи при той или иной температуре пропускалась с различной скоростью нафталино-воздушная смесь (1 : 20), и при помощи дифференциальной термопары измерялся перепад температуры между центром куска катализатора и газовым потоком. Результаты приведены в табл. 4.

Как видно из таблицы, при температурах 364—382° С наблюдается небольшой разогрев катализатора, медленно растущий с температурой и практически не зависящий от скорости потока газовой смеси.

При температуре около 420°С разогрев резко увеличивается, достигая 100—110°С.

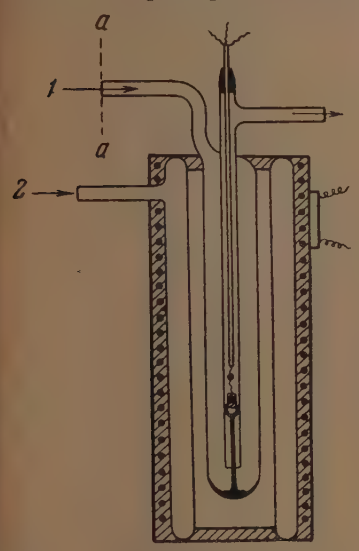


Рис. 5. Расположение катализатора в реакционном аппарате. 1 — нафталино-воздушная смесь, 2 — к терморегулятору

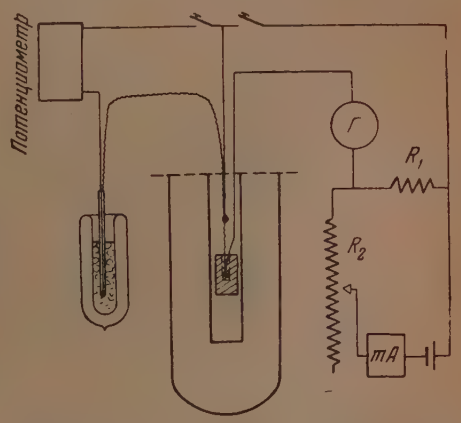


Рис. 6. Схема подключения термопар для измерения температур в зерне катализатора, в реакционном объеме и $\Delta t°$

Такое резкое возрастание разогрева обычно свидетельствует о переходе во внешнедиффузионную область и, конечно, в свою очередь, должно способствовать падению селективности катализа.

Таблица 4

30 мл/мин.		100 мл/мин.		150 мл/мин.		200 мл/мин.		250 мл/мин.	
t °С	$\Delta t°$	t °С	$\Delta t°$	t°С	$\Delta t°$	t° С	$\Delta t°$	t° С	$\Delta t°$
—	—	364	11,5	364	10,6	364	10,3	364	10,3
375	15	375	15	375	14	375	14,1	375	16,1
382	20,3	382	20,2	382	19,8	382	19,8	382	19,8
422	105,5	419,5	104,1	420	106,6	419,5	107,2	423	101,5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СЕЛЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Опыты, проведенные методом диафрагм, показали значительное влияние диффузионных торможений на ход процесса и, в частности на его селективность, уже при температурах 380° С. Из опытов по измерению разо-

грева катализатора следует, что при этой температуре процесс протекает во внутреннедиффузионном режиме (разогрев невелик). Эти же опыты показали, что при температуре 420° С процесс переходит во внешнедиффузионную область — разогрев резко возрастает. Следствием этого разогрева нужно ожидать резкое уменьшение селективности при температурах газа, приближающихся к 420° С. При низких температурах можно ожидать пониженную селективность из-за протекания значительной части процесса в глубинных слоях куска, где благодаря увеличению времени контакта с поверхностью успевает произойти глубокое окисление. Наиболее благоприятными для селективного проведения процесса должны являться, повидимому, температуры, лежащие между 380 и 420° С, соответствующие переходу между внутренней и внешней диф-

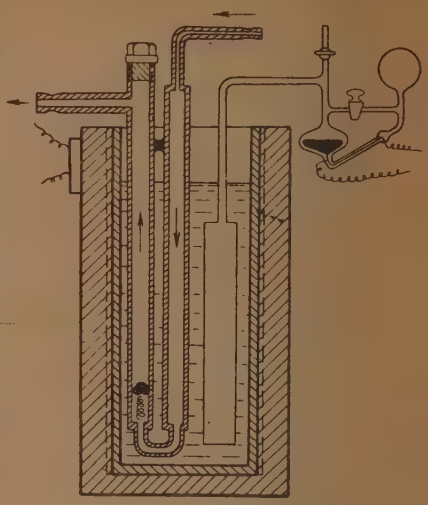


Рис. 7. Схема печи, термостата, заполненного селитрой, и реакционного аппарата из стали для исследования производительности катализаторов из пятиокиси ванадия, взятых в виде шариков

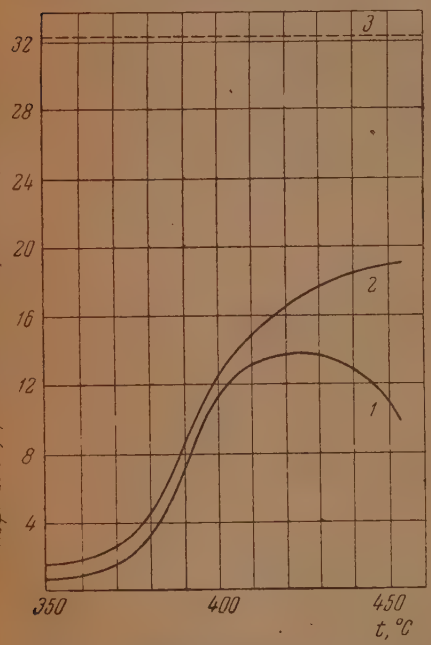


Рис. 8. Кривые зависимости производительности от температуры: 1 — по нафталину, 2—по фталевому ангидриду, 3—общее количество подаваемого в реактор нафталина

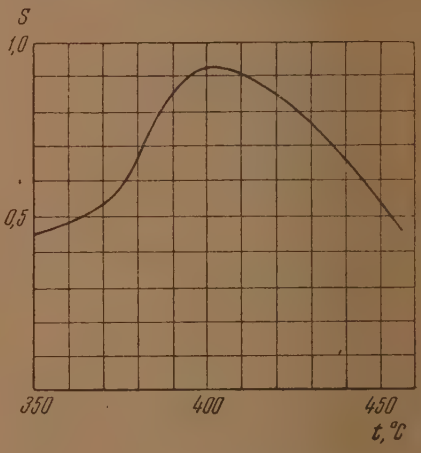


Рис. 9. Зависимость избирательности от температуры

фузионными областями, когда, возможно, реализуется внешнекинетический режим.

Для проверки этих выводов была поставлена серия опытов в динамических условиях по исследованию влияния температуры на избирательность катализа.

Схема установки изображена на рис. 7.

Катализатор (плавленая V_2O_5) брался в виде трех шариков, диаметром 0,90; 0,97, и 0,91 см. Общий вес шариков 4,154 г, внешняя поверхность — 8,1 см². Скорость потока нафталино-воздушной смеси 200 мл/мин. Весовой состав смеси 1 : 15, что соответствует $0{,}67 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рис. 8,9 представлены результаты одной из серий опытов. Кривая *2* (рис. 8) показывает расход нафталина на образование фталевого ангидрида (по анализу выходящей смеси на ангидрид), кривая *1* — общее изменение количества израсходованного нафталина, рассчитанное по анализам выходящей смеси на фталевый ангидрид и окислы углерода.

На рис. 9 приведена кривая селективности S, т. е. отношения количества нафталина, ушедшего на образование фталевого ангидрида к общему количеству окисленного нафталина.

Как видим, кривая селективности действительно имеет довольно резкий максимум при 400° С.

ВЫВОДЫ

1. Плавленая пятиокись ванадия, применяемая как катализатор при получении фталевого ангидрида окислением нафталина, является пористым телом с достаточно узкими (10^{-4} — 10^{-5} см) порами, поверхность которых в сотни раз превышает внешнюю поверхность кусков катализатора.

2. Процесс окисления нафталина протекает в основном во внутренне-диффузионной области, переходя при температуре выше 400° С во внешне-диффузионную область, причем этот переход сопровождается резким разогревом катализатора.

3. Внутри пор катализатора, вследствие затруднения диффузионного обмена и вызванного этим увеличения времени контакта, происходит глубокое окисление нафталина, что приводит к снижению селективности катализатора. По мере того как с повышением температуры роль внутренней поверхности уменьшается (реакция выходит на поверхность), селективность катализатора возрастает. Этот рост селективности происходит до тех пор, пока с повышением температуры реакция не переходит во внешнедиффузионную область. Вызванный этим переходом резкий разогрев катализатора приводит снова к понижению избирательности.

Таким образом кривая зависимости селективности от температуры имеет максимум, соответствующий, повидимому, внешнекинетическому режиму. В условиях данного исследования он лежит при 400° С, в то время как максимум производительности по фталевому ангидриду лежит при температуре 420° С.

Академия наук Украинской ССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Рубежанский химический
комбинат МХП СССР

Поступила
13.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Журн. физ. химии, 28, 1812, 1954.
2. В. А. Ройтер, «Проблемы кинетики и катализа», т. VI. Изд-во АН СССР, 1949, стр. 357; В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, М. Г. Леперсон, Н. А. Стукановская, Б. И. Толчина, Журн. физ. химии, 24, 459 1950; В. А. Ройтер, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 576, 1950.
3. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская, Ц. В. Певзнер, Журн. физ. химии, 28, 1638, 1954.
4. В. А. Ройтер, В. А. Юзаи А. Н. Кузнецов, Журн. физ. химии, 25, 961, 1951.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ РАЗРЯДОВ В ГАЗАХ И ПЛАМЕНИ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В. С. Россихин и И. Л. Цикора

Работа посвящена изучению спектров высокочастотных разрядов в воздухе, углекислом газе, ацетилене и ацетилено-воздушном пламени при атмосферном давлении.

Целью работы являлось изучение элементарных процессов, протекающих при этих разрядах и, в частности, изучение механизма образования таких свободных радикалов, как C_2 и CH, играющих весьма важную роль в процессах горения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ГАЗОВОГО РАЗРЯДА В CO_2, C_2H_2 И ВОЗДУХЕ

Для получения разрядов высокой частоты нами были использованы два генератора: генератор затухающих колебаний (г. з. к.), типа трансформатора Тесла, обычно применяемый для зажигания дуги переменного тока с металлическими электродами с напряжением в первичной катушке 1800 V, коэффициентом трансформации около 1 и частотой $1{,}6 \cdot 10^6$ гц; ламповый генератор (л. г.) собранный по трехточечной схеме мощностью около 150 W, частота $2{,}85 \cdot 10^7$ гц. Связь колебательного контура лампового генератора с разрядной камерой осуществлялась при помощи специальной катушки связи, концы которой присоединялись к медным электродам камеры. На анод подавалось переменное напряжение в 1800 V.

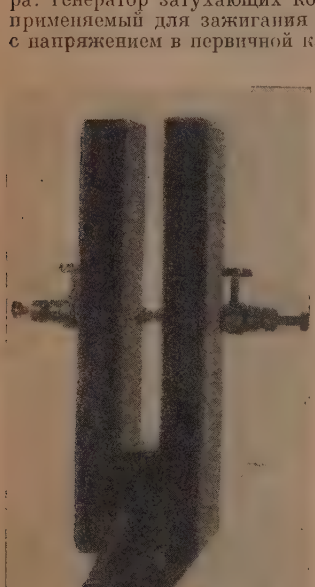


Рис. 1

Вся работа выполнялась при помощи камеры (рис. 1), изготовленной из эбонита с кварцевыми окнами. Исследуемый газ подавался в камеру под давлением, создаваемым разностью уровней воды в сообщающихся сосудах, в одном из которых находился газ. Скорость подачи газа во всех исследованиях была одинаковой. Расстояния между электродами при работе с генератором затухающих колебаний и с ламповым генератором были соответственно равны 1,5 и 0,2 мм. Спектры фотографировались при помощи спектрографа ИСП-22 на пластинках ИЗОХРОМ и НИКФИ тип 3 с чувствительностью соответственно 45 и 2 ед. ГОСТА. Получены и проанализированы спектрограммы высокочастотных разрядов в воздухе, CO_2 и ацетилене.

Результаты исследования

Спектр разряда в воздухе от генератора затухающих колебаний (рис. 2) содержит полосы CN фиолетовая система ($^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$, основное состояние), полосы N_2 второй положительной системы ($C^3\Pi$ — $B^3\Pi$). Присутствует также одна полоса первой отрицательной группы N_2^+ (3914,4 Å), слабые полосы гидроксила, принадлежащие к системе 3064 Å ($^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$, основное состояние) и очень слабая линия углерода (2478 А).

Спектр разряда в воздухе от лампового генератора (рис. 3) резко отличается от описанного выше — увеличением интенсивности полос азота, присутствием полос NO γ-системы, отсутствием полос CN. Так, вторая положительная система азота пополняется полосами 4490,2; 4416,7

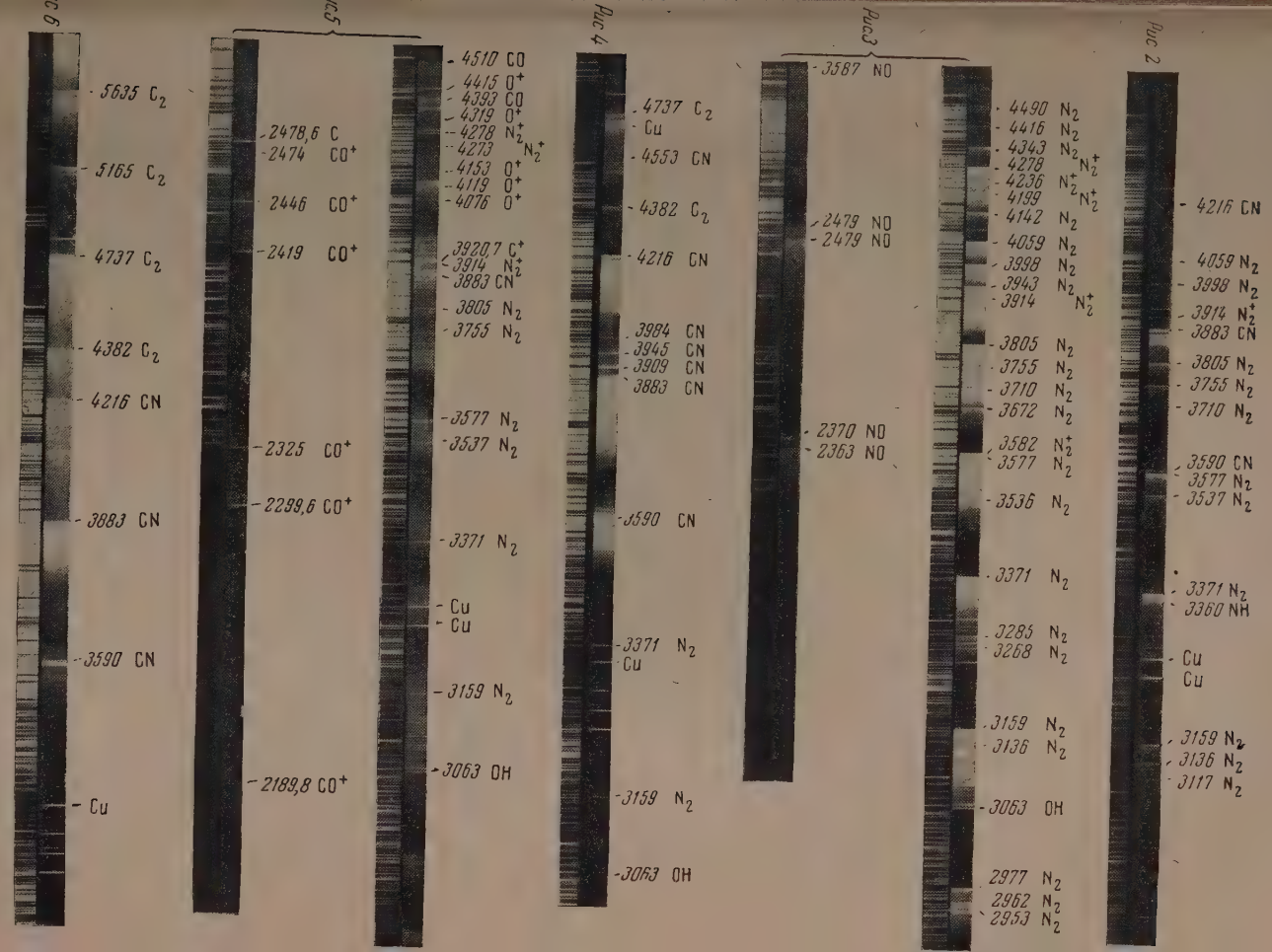


Рис 2
4216 CN
4059 N2
3998 N2
3914 N2+
3883 CN
3805 N2
3755 N2
3710 N2
3590 CN
3577 N2
3537 N2
3371 N2
3360 NH
Cu
Cu
3159 N2
3136 N2
3117 N2
Рис 3
3587 NO
2479 NO
2479 NO
2370 NO
2363 NO
4490 N2
4416 N2
4343 N2
4278 N2+
4236 N2+
4199 N2+
4142 N2
4059 N2
3998 N2
3943 N2
3914 N2+
3805 N2
3755 N2
3710 N2
3672 N2
3582 N2+
3577 N2
3536 N2
3371 N2
3285 N2
3268 N2
3159 N2
3136 N2
3063 OH
2977 N2
2962 N2
2953 N2
Рис 4
4737 C2
Cu
4553 CN
4382 C2
4216 CN
3984 CN
3945 CN
3909 CN
3883 CN
3590 CN
3371 N2
Cu
3159 N2
3063 OH
Рис 5
2478,6 C
2474 CO+
2446 CO+
2419 CO+
2325 CO+
2299,6 CO+
2189,8 CO+
4510 CO
4415 O+
4393 CO
4319 O+
4278 N2+
4273 N2+
4153 O+
4119 O+
4076 O+
3920,7 C+
3914 N2+
3883 CN
3805 N2
3755 N2
3577 N2
3537 N2
3371 N2
Cu
Cu
3159 N2
3063 OH
Рис 6
5635 C2
5165 C2
4737 C2
4382 C2
4216 CN
3883 CN
3590 CN
Cu

4355,0; 4343,6; 4269,7; 4141,8; 3857,9; 3671,9; 3641,7 Å и др. Первая отрицательная группа ($^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$, основное состояние) содержит следующие полосы:

λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$
4599,7	2,4	4278,1	0,1	4166,8	3,4	3582,1	1,0
4554,1	3,5	4236,7	1,2	3914,4	0,0	—	—
4515,9	4,6	4199,1	2,3	3884,3	1,1	—	—

γ-система NO представлена следующими полосами:

λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$	λÅ	$v'v''$
2722,2	$0,4P_1$	2595,7	$0,3P_1$	2478,7	$0,2P_1$	2370,2	$0,1P_1$	2269,4	$0,0P_1$
2713,2	P_2	2587,5	P_2	2471,1	P_2	2363,3	P_2	2263,0	P_2

Спектр разряда в CO_2 с примесью азота (генератор затухающих колебаний рис. 4) состоит из полос CN, двух полос второй положительной системы N_2 (3371,3 и 3159,3 Å), интенсивной линии углерода (2478 Å) и полос радикала C_2 (система Свана). Все пять групп полос системы Свана появляются только при длительной экспозиции (30 мин.).

В спектре разряда в CO_2 от лампового генератора (рис. 5) найдены следующие полосы и линии: 1) полосы первой отрицательной системы CO^+ ($B^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$) 2607,2 (2,5); 2577,7 (1,4); 2474,2 (2,4); 2445,8 (1,3); 2419,4 (0,2); 2325,2 (1,2); 2299,6 (0,1); 2) полосы второй N_2 положительной группы 3804,9; 3576,9; 3536,7; 3371,3; 3159,3; 3) полосы первой отрицательной группы N_2^+ 4278,1; 4236,7; 3914,4; 4) полосы CO (система Ангстрема) 4835,3 (0,1); 4510,9 (0,0); 4393,1 (1,1); 5) линии O^+ 4649,15; 4590,9; 4414,9; 4349,4; 4189,8; 4119,2; 4075,8; 4072,1; C 2478,6 и C^+ 2512 Å. Полосы радикала C_2 не были обнаружены даже при длительной экспозиции (40 мин.).

Разряд в ацетилене сопровождался интенсивным образованием угольных частиц (сажи). Это обстоятельство не дало нам возможности получить спектр разряда от лампового генератора, возникающего только при малом расстоянии между электродами. При таком расстоянии угольные частицы замыкали отсасывающий контур и тем самым препятствовали дальнейшему протеканию разряда. Поэтому нами был исследован только спектр разряда от генератора затухающих колебаний. Спектр разряда в ацетилене (рис. 6) состоит из интенсивных полос C_2 (система Свана), появляющихся уже при минутной экспозиции, трех групп полос CN (фиолетовая система) и линии углерода 2478,6 Å. Совершенно отсутствуют полосы, характерные для спектров углеводородных пламен и разрядов в углеводородах при низком давлении, принадлежащие радикалу CH.

Обсуждение результатов

При рассмотрении спектрограмм (рис. 2—5) бросается в глаза резкое отличие спектров высокочастных разрядов, полученных от обоих генераторов. Так, в спектре разряда от лампового генератора, наряду с полосами и линиями нейтральных молекул и атомов, присутствуют также полосы и линии ионов, в то время как спектр разряда от генератора затухающих колебаний содержит полосы нейтральных молекул. Таким образом высокочастотный разряд от лампового генератора имеет более «искровой» характер, чем разряд от генератора затухающих колебаний.

Анализ результатов дает также возможность получить некоторые сведения об элементарных процессах, протекающих в высокочастотных разрядах при атмосферном давлении.

Рассмотрим вначале разряды в атмосфере CO_2. Как указывалось выше, спектр разряда от генератора затухающих колебаний состоит из полос C_2, CN и интенсивной линии углерода.

К. П. Мочалов [1], исследуя спектр факельного разряда в смеси окиси углерода с небольшим количеством азота, обнаружил, главным образом, полосы радикалов C_2, CN и линию углерода 2478,6 Å. Полосы окиси углерода как Мочаловым, так и нами не были обнаружены. Отсутствие полос CO и наличие интенсивной линии углерода указывают на существование процессов $CO_2 \rightarrow C + O + O$ и $CO \rightarrow C + O$, которые соответственно требуют энергию в 15,5 и 10 eV. Образовавшиеся свободные атомы углерода, соединяясь с азотом, давали CN либо, полимеризуясь, образовывали радикалы C_2, при этом процесс образования радикала CN является преобладающим: полосы CN значительно интесивнее полос C_2.

Разряд в CO_2 от лампового генератора характерен тем, что в его спектре появляются полосы CO и CO^+, а также линии атомов и ионов кислорода и углерода. Образование CO, CO^+ и свободных атомов и ионов кислорода и углерода может быть вызвано следующими процессами:

$$CO_2 \rightarrow CO^+ + O \quad (19{,}7\ eV).$$
$$CO_2 \rightarrow CO + O^+ \quad (19\ eV).$$
$$CO_2 \rightarrow C + O + O \quad (15{,}5\ V).$$

Преобладание процессов неполной диссоциации молекулы CO_2 затрудняет процесс образования радикала CN и подавляет образование радикала C_2. Этим можно объяснить полное отсутствие в спектре разряда полос C_2 и сильное ослабление полос CN.

Разряд в ацетилене сопровождался интенсивным образованием угольных частиц (сажи)и появлением в спектре интенсивных полос радикала C_2. В данном случае радикалы C_2 могут быть образованы либо разложением молекулы ацетилена, либо разрушением угольных частиц (сажи), образовавшихся из ацетилена. Для выяснения того, какой из этих двух механизмов имеет место при разряде от генератора затухающих колебаний, нами были сняты спектры разряда между угольными электродами и медными электродами, непрерывно покрывавшимися сажей. В обоих спектрах полосы C_2 отсутствовали, наблюдались только полосы CN и линии углерода. Таким образом, радикал C_2 образуется в основном за счет разложения молекулы ацетилена. Так как молекула ацетилена является линейной симметричной, то процесс разложения может заключаться как в отщеплении атомов водорода, так и в разрушении тройной связи (H—C≡C—H). Разрушение связи C—H и C≡C требует соответственно 4 и 6,5 eV энергии. При разрушении связей C—H образуется радикал C_2, разрушение тройных связей ведет к образованию радикалов CH.

Весьма удивительным является отсутствие в спектре разряда полос, принадлежащих радикалу CH, так как последний при этих условиях мог образоваться не только вследствие разложения молекулы, но также за счет соединения атомарного углерода и радикалов C_2 с водородом. Следует отметить, что полос CH нами не было обнаружено также и в спектре разряда в ацетилене от конденсированной искры.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПЛАМЕНИ ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Как было показано в первом разделе, изучение спектров высокочастотных разрядов в CO_2, C_2H_2 при атмосферном давлении позволило получить новые данные о механизме образования радикалов C_2 и CN, а также атомов углерода. Естественно, поэтому возник вопрос о возможности применения этого метода для получения дополнительных сведений о механизме образования свободных радикалов в углеводородных пламенах.

Экспериментальная установка и метод

Нами исследовалось бунзеновское пламя, питаемое ацетилено-воздушными смесями следующих концентраций: 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20% C_2H_2. Конструкция установки (рис. 7) позволяла осуществлять высокочастотный разряд в различных зонах пламени (внутренний конус, промежуточная зона и внешний конус). Для получения высокочастотных разрядов были использованы ранее описанные генераторы. Спектры снимались при помощи спектрографа ИСП-22. Микрофотометрирование производилось на микрофотометре МФ-2. На одной и той же пластинке снимались спектры от определенного участка пламени с разрядом и без разряда при одной и той же экспозиции и всех указанных выше концентраций смеси.

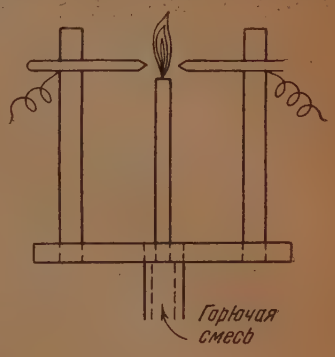


Рис. 7

Внутренний конус пламени, в отличие от внешнего конуса и промежуточной зоны, представляет собою тонкую (толщиною приблизительно в 0,1 мм) светящуюся пленку, образующую поверхность конуса, полая часть которого содержит газовую смесь, поступающую из горелки. Самые интересные реакции и происходят в узкой части внутреннего конуса (пленке), а не в большом объеме, заполненном горючей смесью. Эта узкая часть внутреннего конуса (зона реакции) обладает также наибольшей электропроводностью по сравнению с другими частями пламени. Это обстоятельство приводило к тому, что высокочастотный разряд не проходил через весь объем внутреннего конуса, а обтекал его по поверхности зоны реакции.

Результаты исследования

Для того чтобы получить сведения о характере изменения интенсивности полос радикалов C_2, CH, OH и CN, излучаемых узкой зоной внутреннего конуса, нами строились кривые в координатах: почернение и

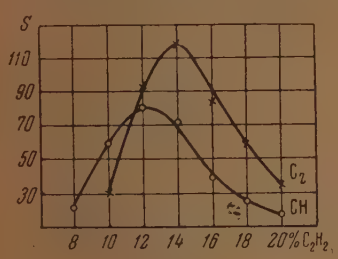


Рис. 8

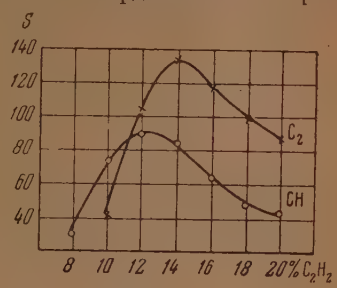


Рис. 9

концентрация ацетилена в процентах по отношению к воздуху. Время экспозиции подбиралось так, чтобы почернения лежали в области нормальных почернений.

Рассмотрим вначале кривые (рис. 8.) для полос C_2(5165Å) и CH (4315Å), полученные от средней части зоны реакции (по вертикали внутреннего конуса).

С увеличением концентрации ацетилена вначале наблюдается рост интенсивности полос обоих радикалов; при этом до 12% концентрации, при которой интенсивность полос CH достигает максимума, интенсивность CH значительно больше интенсивности полосы C_2. Начиная с 12%, интенсивность полосы CH уменьшается, интенсивность же полосы C_2 продолжает расти вплоть до 14% и затем также начинает убывать, оставаясь, однако, больше интенсивности полосы CH.

Аналогичный ход кривых (рис. 9) наблюдается для полос тех же радикалов при наложении на тот же участок зоны реакции высокочастотных разрядов от обоих генераторов.

На рис. 10 и 11 представлены кривые для полос C_2 и CH, полученные от одного и того же участка зоны реакции соответственно с разрядом и без разряда. Из рассмотрения этих кривых мы видим, что заметное различие между интенсивностями полос C_2 и CH, испускаемых зоной реакции с разрядом и без разряда, наблюдается только, начиная с 14%

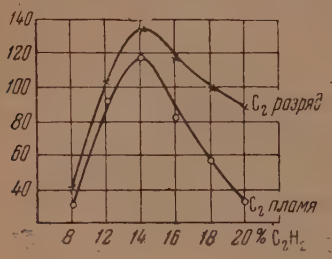


Рис. 10

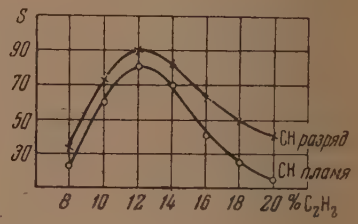


Рис. 11

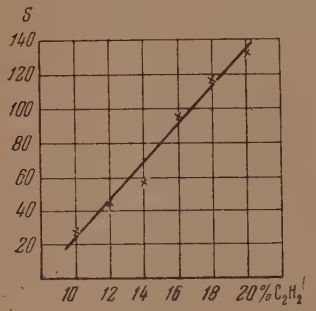


Рис. 12

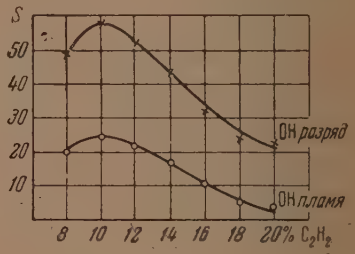


Рис. 13

ацетилена: интенсивность полос при наложении разряда больше, чем без разряда. Разность интенсивностей растет с увеличением содержания ацетилена в смеси. Уменьшение интенсивностей полос C_2 и CH в разряде идет медленнее по сравнению с падением интенсивностей этих же полос в отсутствие разряда.

Кривая (рис. 12) показывает изменение интенсивности полосы CN (3883 Å) от процентного содержания ацетилена в смеси при наложении высокочастотного разряда от лампового генератора (полоса радикала CN появляется в спектре пламени только при наличии разряда). Как видно из кривой, интенсивность этой полосы, в пределах от 8 до 20% ацетилена растет пропорционально концентрации.

Наконец, на рис. 13 даны кривые, показывающие изменение интенсивности полосы радикала OH (3063 Å) от концентрации смеси (верхняя кривая получена от зоны реакции с разрядом и нижняя без разряда). Приведенные кривые отличаются одна от другой только расположением их относительно оси почернения, ход же кривых один и тот же: с увеличением концентрации вначале наблюдается небольшой рост интенсивности, а затем медленное ее убывание.

Обсуждение результатов

Особый интерес в спектре углеводородных пламен представляют полосы C_2, появление которых обычно связывают с образованием твердого углерода в пламени. Как известно, контроль образования последнего является весьма важным для многих промышленных применений.

В литературе известно два предположения относительно образования в пламенах радикалов C_2 и твердого углерода: 1) твердый углерод образуется путем полимеризации радикалов C_2 и 2) вначале образуются частицы углерода, а затем за счет их испарения возникают радикалы C_2. Однако, исходя из этих предположений, нельзя объяснить ряд экспериментальных данных, полученных при исследовании предварительно смешанных углеводородных пламен [2]. В явном противоречии с вышеуказанными предположениями находятся также и результаты наших исследований. Так, интенсивность полос C_2 с обогащением смеси ацетиленом вначале растет, достигая максимума, и затем убывает. Образование же частиц твердого углерода непрерывно растет.

Нам кажется, что наиболее правдоподобным является следующее предположение, а именно: частицы твердого углерода и радикалы C_2 образуются различными, возможно конкурирующими механизмами. Более того, наличие максимумов интенсивности для полос C_2, CH и OH указывает на возможность существования двух механизмов реакции, возникающих при изменении концентрации смеси: в зоне реакции, питаемой смесями, более бедными горючим (левые части кривых), преобладают процессы образования свободных радикалов, в то время как в случае смесей, богатых горючим (правые части кривых), преобладающим являются процессы, ведущие к образованию частиц твердого углерода. Это предположение подтверждается данными, полученными нами при исследовании спектра зоны реакции с наложением высокочастотного разряда. Как мы уже указывали выше, при наложении на зону реакции высокочастотного разряда, последний обтекает ее, образуя плотно примыкающую к ней разрядную зону.

Характер изменения интенсивностей полос C_2 и CH, испускаемых такой двойной светящейся зоной и представлен кривыми рис. 9. Эти кривые отличаются от соответствующих кривых рис. 8 только более медленным спадом интенсивностей со стороны смесей, богатых ацетиленом. Разность между интенсивностями полос C_2 и CH, излучаемых зоной реакции, и двойной зоной растет с увеличением концентрации ацетилена. Это можно объяснить следующим образом.

Вследствие почти полного сгорания ацетилена при содержании его в смеси до 12% в разрядную зону из зоны реакции попадают только частицы твердого углерода, азот и продукты полного окисления. Поэтому в спектре от двойной зоны наряду с полосами C_2 и CH появляются полосы CN и линия углерода; атомы углерода образуются в результате разрушения частиц твердого углерода. Интенсивность же полос C_2 и CH остается такой же, как и от зоны реакции. Далее с обогащением смеси ацетиленом (выше 12%) начинают преобладать процессы, ведущие к образованию угольных частиц. Теперь из зоны реакции в разрядную зону поступают также и вещества, соответствующие неполному сгоранию ацетилена. Вероятнее всего, одним из таких веществ является радикал HC_2. Отщепление от радикала HC_2 атома водорода в разрядной зоне и приводит к образованию радикала C_2. Как мы видели, интенсивность полос C_2, испускаемых двойной зоной, значительно больше интенсивности их в зоне реакции.

Характерным для обеих зон является тот факт, что изменение интенсивности полосы C_2 всегда сопровождается соответствующим изменением интенсивности полосы CH. Это указывает на то, что их образование не является независимым друг от друга: либо один образуется из

другого, либо они возникают из общего источника. Кроме того, можно также предположить, что механизм образования их в зоне реакции таков же, как и в разрядной зоне. Как мы указывали выше, образование радикала C_2 в разрядной зоне происходит благодаря отщеплению атома водорода от радикала HC_2. Это предположение подтверждается результатами наших исследований высокочастотного разряда в ацетилене при атмосферном давлении. Высокочастотный разряд в ацетилене сопровождается интенсивным образованием радикалов C_2 и частиц углерода. В спектре этого разряда полос CH и OH не было обнаружено. В спектре же от разрядной зоны полосы этих радикалов значительно интенсивнее их от зоны реакции. Это обстоятельство дает нам основание утверждать, что в разрядной зоне первичным является процесс образования радикалов C_2 и вторичным образование CH, идущее по схеме $C_2 + OH = CH + CO$.

ВЫВОДЫ

1. Изучение спектров высокочастотных разрядов в CO_2, C_2H_2 при атмосферном давлении позволило получить новые данные о механизме образования C_2 и CN: образование этих радикалов при разряде в CO_2 возможно только при наличии процесса полной диссоциации молекулы CO_2 или CO. Образовавшиеся свободные атомы углерода, соединяясь с азотом, давали CN, либо полимеризуясь, образовывали радикалы C_2. Образование радикала C_2, при разряде в атмосфере ацетилена, происходит за счет разрушения связей C — H в молекуле $H - C \equiv C - H$.

2. Образование радикала C_2 и твердого углерода в пламени идет по различным, возможно конкурирующим механизмам: вплоть до 12% смеси преобладают процессы образования свободных радикалов (C_2, CH, OH) и с дальнейшим обогащением смеси горючим начинают преобладать процессы, ведущие к образованию частиц твердого углерода.

3. Образование радикалов C_2 и угольных частиц, как при разряде в C_2H_2, так и в пламени, является одновременными и независимыми процессами. Радикал C_2 в пламени образуется за счет отщепления атомов водорода от молекулы C_2H_2.

Наиболее вероятным механизмом образования CH в пламени является $C_2 + OH = CH + CO$.

Днепропетровский государственный университет

Поступила 25.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Мочалов, ДАН, 67, 241, 1949.
2. A. G. Gaydon, a. H. G. Wolfhard, Proc. Roy. Soc. A, 201, 561, 570, 1950.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова

Экспериментальные данные, полученные в последнее время, позволяют подтвердить классическую теорию критических явлений и конкретизировать ее общие положения.

По Гиббсу [1] — Столетову [2], критическая фаза представляет собой конец двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Вся сущность термодинамики критической фазы содержится в этой характеристике.

Для вывода основных уравнений критической фазы нет надобности знать в подробностях, каким образом заканчивается двухфазное равновесие. Достаточно основываться на положениях, что критическая фаза как предельный случай двухфазного равновесия обладает термодинамическими особенностями двухфазной системы и что сосуществующие фазы сливаются в критической точке в одну фазу [1]. Но для конкретизирования знаний о свойствах критической фазы необходимо исследовать вопрос о превращении двухфазной системы в гомогенную критическую фазу.

ТЕРМОДИНАМИКА ДВУХФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Однокомпонентные системы. Запишем уравнение Клапейрона — Клаузиуса в следующем виде

$$T\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сосущ}} = \frac{E''-E'}{V''-V'} + P, \tag{1}$$

T — температура, P — давление, V — объем, E — энергия; индексы один и два штриха обозначают фазы; индекс «сосущ» указывает на равновесное сосуществование двух фаз.

Вблизи критической точки* можно разложить E'' в ряд Тейлора по степеням $(V''-V')$

$$E'' = E' + \left(\frac{\partial E'}{\partial V'}\right)_T (V''-V') + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T (V''-V')^2 + \cdots \tag{2}$$

По известному термодинамическому уравнению

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial V'}\right)_T = T\left(\frac{\partial P'}{\partial T}\right)_{V'} - P' \tag{3}$$

Вблизи критической фазы

$$V''-V' = 2(V_{\text{к}}-V') \tag{4}$$

Индекс «к» обозначает критическую фазу. Комбинирование уравнений (1) — (4) дает

$$T\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сосущ}} = T\left(\frac{\partial P'}{\partial T}\right)_{V'} + \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T (V_{\text{к}}-V'). \tag{5}$$

---

* Равновесие жидкость — пар является единственным из двухфазных равновесий в однокомпонентной системе, которое заканчивается критической точкой.

Для $(dP/dT)_{\text{сосущ.}}$ можно написать

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сосущ}} = \left(\frac{\partial P'}{\partial T}\right)_{V'} + \left(\frac{\partial P'}{\partial V'}\right)_T \left(\frac{dV'}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{6}$$

Из уравнений (5) и (6) тогда следует

$$T\left(\frac{dV'}{dT'}\right)_{\text{сосущ}} = \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T \frac{V_{\text{к}} - V'}{(\partial P'/\partial V')_T} \tag{7}$$

или в эквивалентной форме

$$T\left(\frac{dV'}{dP}\right)_{\text{сосущ}} = \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T \left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{сосущ}} \frac{V_{\text{к}} - V'}{(\partial P'/\partial V')_T}. \tag{8}$$

Для равновесия жидкость — пар знаки $(dV'/dT)_{\text{сосущ}}$ и $(V_{\text{к}} - V')$ всегда одинаковы. Поэтому, по уравнению (7) знак $(\partial^2 E'/\partial V'^2)_T$ вблизи критической точки и в ней самой совпадает со знаком $(\partial P'/\partial V')_T$, т. е. всегда имеет отрицательное значение.

Согласно классической теории критических явлений для критической фазы, заканчивающей равновесие жидкость — пар в однокомпонентных системах, первая производная от давления по объему при постоянной температуре (критической) равна нулю. По условию механической стабильности системы, в критической точке вторая производная от давления по объему должна быть также обязательно равна нулю. Отличие от нуля может начаться не раньше, чем с третьей производной [1].

Классической теории не противоречило бы превращение и третьей производной в нуль. Но, по условию механической стабильности системы, тогда обязательно равна нулю и четвертая производная, и отличной от нуля может быть пятая производная и т. д. Поэтому для критической изотермы $P - V$ справедливо уравнение

$$P - P_{\text{к}} \sim (V_{\text{к}} - V)^m; \quad (T = T_{\text{к}}). \tag{9}$$

Показатель степени m — нечетное число, не меньшее трех.

По экспериментальным данным, для критической фазы, заканчивающей равновесие жидкость — пар, $(\partial^2 E/\partial V)_{T,\text{к}}$ имеет отличное от нуля конечное значение [3]. Равным образом и $(dP/dT)_{\text{сосущ, к}}$ для этой фазы имеет отличное от нуля конечное значение [4]. Тогда из уравнений (7) и (9) следует, что вблизи критической точки пограничные кривые объем — давление и объем — температура выражаются уравнениями

$$P - P_{\text{к}} \sim (V_{\text{к}} - V')^{m-1} \tag{10}$$

и

$$T - T_{\text{к}} \sim (V_{\text{к}} - V')^{m-1}. \tag{11}$$

Таким образом, пограничные кривые являются кривыми четного порядка.

Из уравнений (9) и (10) следует очевидный в физическом отношении факт, что критическая изотерма $P - V$ и пограничная кривая $P - V$ в критической точке касаются, но не пересекаются, так как порядок соприкосновения этих кривых всегда нечетный *.

По этой причине в критической точке касаются, но не пересекаются критическая изобара $T - V$ и пограничная кривая $T - V$.

---

* О порядке соприкосновения кривых см., например, [5].

Двухкомпонентные системы. Изменение состава одной из фаз при изменении температуры при постоянном давлении и равновесном сосуществовании с другой фазой передается уравнением [6]

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\text{ сосущ}} = \frac{N_1'}{T\,(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,T}}\left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P,T} - \frac{H''-H'}{N_2''-N_2'}\right], \tag{12}$$

N — мольная доля компонента, μ — химический потенциал компонента, H — мольное теплосодержание фазы; индексы 1 и 2 обозначают компоненты.

Изменение состава при изменении давления при постоянной температуре передается уравнением [6]

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T,\text{ сосущ}} = -\frac{N_1'}{(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,T}}\left[\left(\frac{\partial v'}{\partial N_2'}\right)_{P,T} - \frac{v''-v'}{N_2''-N_2'}\right]. \tag{13}$$

v — мольный объем фазы.

Вблизи критической точки * можно разложить H'' и v'' в ряд Тейлора по степеням $(N_2''-N_2')$

$$H'' = H' + \left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P,T}(N_2''-N_2') + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2}\right)_{P,T}(N_2''-N_2')^2 + \ldots, \tag{14}$$

$$v'' = v' + \left(\frac{\partial v'}{\partial N_2'}\right)_{P,T}(N_2''-N_2') + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P,T}(N_2''-N_2')^2 + \ldots \tag{15}$$

Вблизи критической фазы

$$N_2''-N_2' = 2\,(N_{2,\text{к}}'-N_2') \tag{16}$$

Из уравнений (12) и (16) тогда следует [7]

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\text{ сосущ}} = -\frac{N_1'(N_{2,\text{к}}'-N_2')}{T\,(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,T}}\left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2}\right)_{P,T}; \tag{17}$$

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T,\text{ сосущ}} = \frac{N_1'(N_{2,\text{к}}'-N_2')}{(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,T}}\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P,T}. \tag{18}$$

Если условиться понимать под фазой, обозначенной штрихом, такую фазу, у которой $N_2' < N_{2,\text{к}}'$, то знак $(\partial^2 H'/\partial N_2'^2)_{P,T}$, по уравнению (17), всегда противоположен знаку $(\partial N_2'/\partial T)_{P,\text{сосущ}}$, так как $(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,T}$ всегда имеет положительное значение. Поэтому у систем с верхней критической температурой $(\partial^2 H'/\partial N_2'^2)_{P,T}$ имеет вблизи критической точки и в ней самой отрицательное значение, а у систем с нижней критической температурой — положительное значение.

По уравнению (18), у систем с верхним критическим давлением $(\partial^2 v'/\partial N_2'^2)_{P,T}$ имеет положительное значение вблизи критической точки и в ней самой, а у систем с нижним критическим давлением — отрицательное значение.

О классической теории критических явлений в двухкомпонентных системах можно повторить все то, что было сказано по поводу однаком-

* В двухкомпонентной системе могут заканчиваться в критической точке равновесия жидкость — пар, жидкость — жидкость, газ — газ и кристалл — кристалл, если оба кристаллических раствора имеют одну и ту же кристаллическую решетку.

понентных систем, заменив давление — химическим потенциалом компонента, объем — мольной долей компонента и условия механической стабильности системы — условиями химической стабильности. Поэтому для критической изобары и изотермы $\mu_2 - N_2$ справедливо уравнение

$$\mu_2 - \mu_{2,\text{к}} \sim (N_{2,\text{к}} - N_2)^r; \ (P = P_\text{к}, T = T_\text{к}). \tag{19}$$

Показатель степени r — обязательно нечетное число, не меньшее трех.

По экспериментальным данным, для критических фаз в двухкомпонентных системах вторая производная от мольного теплосодержания и вторая производная от мольного объема в обоих случаях по мольной доле компонента при постоянных давлении и температуре имеют отличные от нуля конечные значения (примеры см. [8, 9]). Из уравнений (17) — (19) тогда следует, что вблизи критической точки пограничная изобара $T - N_2$ и пограничная изотерма $P - N_2$ выражаются уравнениями:

$$T - T_\text{к} \sim (N_{2,\text{к}} - N_2')^{r-1}; \ (P = P_\text{к}); \tag{20}$$

$$P - P_\text{к} \sim (N_{2,\text{к}} - N_2')^{r-1}; \ (T = T_\text{к}). \tag{21}$$

Уравнения (7) и (8) для однокомпонентных систем и уравнения (17) и (18) для двухкомпонентных систем устанавливают зависимость между изменениями системы (вблизи критической точки) в двухфазном и однофазном состояниях, примыкающих к пограничной кривой. Поэтому для практического применения уравнений необходимо располагать данными об одном из этих состояний.

С принципиальной точки зрения, в качестве первичных следует предпочесть данные о двухфазном состоянии. Критическая фаза представляет собой конец двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными, и познание критической фазы будет тем глубже, чем понятнее будет ее возникновение из двухфазной системы. Но с экспериментальной стороны исследование двухфазного равновесия вблизи критической точки известными методами являлось очень трудным и давало результаты, вызывавшие большие разногласия во взглядах на сущность критической фазы. Вопрос мог быть решен при применении новых экспериментальных методов исследования критических явлений.

СКАЧКИ СВОЙСТВ ПРИ ПЕРЕСЕЧЕНИИ ПОГРАНИЧНЫХ КРИВЫХ В ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Теплосодержание является свойством системы. Свойством системы является и производная от теплосодержания по температуре при постоянном давлении (теплоемкость при постоянном давлении). Но эти два свойства обнаруживают при некоторых условиях существенные различия. Во всех случаях, с какой бы стороны (например, со стороны более высоких или более низких температур) ни подходить к данному состоянию, для теплосодержания будет получаться одно и то же значение. Независимость же значения производной от направления подхода к данному состоянию имеет место не во всех случаях. Пусть система (двухкомпонентная) в данном состоянии находится на пограничной кривой, отделяющей двухфазную область от однофазной области. Пусть, для конкретности, двухфазная область лежит от пограничной кривой в сторону более низких температур, а однофазная — в сторону более высоких температур. Тогда при подходе к какой-нибудь точке пограничной кривой со стороны более низких температур изменение теплосодержания системы будет происходить не только вследствие изменения температуры, но и вследствие вызываемого изменением температуры перераспределения компонентов между фазами. При подходе же к прежней точке пограничной кривой со

стороны более высоких температур (в однофазной области) изменение теплосодержания вызывается уже только изменением температуры, и для производной получится уже другое значение. Итак, при пересечении пограничной кривой значение производной от теплосодержания по температуре при постоянном давлении меняется скачком. Само теплосодержание меняется, конечно, непрерывно, только в точке пересечения пограничной кривой появляется перелом на кривой теплосодержание — температура. Так как значение теплоемкости в гетерогенной области связано с условиями перераспределения компонентов между фазами, что, в свою очередь, зависит от формы пограничной кривой, то по значению скачка теплоемкости при пересечении пограничной кривой можно судить о форме пограничной кривой.

Однокомпонентные системы. Моль вещества равновесно распределен между жидкой (один штрих) и паровой (два штриха) фазами. Общий мольный объем системы при температуре T равен v. Мольные объемы равновесно сосуществующих фаз равны при этой температуре соответственно v' и v''. Тогда в жидкой фазе находятся $(v''-v)/(v''-v')$ молей, а в паровой — $(v-v')/(v''-v')$ молей. Общая мольная энергия двухфазной системы равна

$$E_{\text{гет}} = \frac{v''-v}{v''-v'}E' + \frac{v-v'}{v''-v'}E''. \tag{22}$$

Индекс «гет» обозначает гетерогенное состояние системы, а далее примененный индекс «гом» — ее гомогенное состояние.

По уравнению (22) энергия гетерогенной системы аддитивно складывается из энергий равновесно сосуществующих фаз. Так как вблизи критической точки происходит сильное взаимное диспергирование сосуществующих фаз, то возникает вопрос, законно ли пренебрежение [как это имеет место в уравнении (22)] поверхностной энергией системы, находящейся вблизи критической точки. Совпадение вычисленных значений с экспериментально определенными подтвердит возможность применения уравнения (22).

Дифференцирование уравнения (22) по температуре при постоянном общем объеме гетерогенной системы и при условии равновесного сосуществования жидкой и паровой фаз дает выражение для $c_{v,\text{гет}}$, где c_v — мольная теплоемкость при постоянном объеме.

При какой-то температуре будет пересечена пограничная кривая, например, на ветви жидкой фазы. Тогда скачок c_v при пересечении пограничной кривой в том месте, где мольный объем сосуществующей фазы равен v', выразится уравнением

$$c'_{v',\text{гет}} - c'_{v',\text{гом}} = \left[\left(\frac{\partial E'}{\partial v'}\right)_T - \frac{E''-E'}{v''-v'}\right]\left(\frac{dv'}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{23}$$

Когда пограничная кривая пересекается вблизи критической точки, можно воспользоваться уравнениями (2) и (4). Уравнение (23) примет тогда вид [9]

$$c'_{v',\text{гет}} - c'_{v',\text{гом}} = -\left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2}\right)_T (v_{\text{к}} - v')\left(\frac{dv'}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{24}$$

В критической точке правая часть уравнения (24) превращается в неопределенность, так как $(v_{\text{к}} - v')$ стремится к нулю, а $(dv'/dT)_{\text{сосущ}}$ — к бесконечности:

$$c_{v,\text{ гет, к}} - c_{v,\text{ гом, к}} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}\right)_{T,\text{к}} \lim_{v'\to v_{\text{к}}} (v_{\text{к}} - v')\left(\frac{dv'}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{25}$$

Напоминаем, что $(\partial^2 E/\partial v^2)_{T,\text{к}}$ отлично от нуля.

Из уравнения (25) видно, что скачок c_v в критической точке, заканчивающей равновесие жидкость — пар в однокомпонентной системе, связан с формой пограничной кривой $T - v$ вблизи критической точки. Если пограничная кривая $T - v$ является вблизи критической точки параболой второй степени:

$$(v_к - v')^2 = 2\alpha(T_к - T) \tag{26}$$

(α — параметр параболы), то вблизи критической точки и в ней самой

$$(v_к - v')\left(\frac{dv'}{dT}\right)_{сосущ} = \alpha. \tag{27}$$

В этом случае скачок c_v имеет конечное значение при пересечении пограничной кривой в критической точке

$$c_{v,\,гет,\,к} - c_{v,\,гом,к} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}\right)_{T,к}\alpha. \tag{28}$$

Вблизи критической точки

$$c'_{v',\,гет} - c'_{v',\,гом} = -\left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2}\right)_T \alpha. \tag{29}$$

Производная $(\partial^2 E'/\partial v'^2)_T$ всегда имеет, как указывалось, отрицательное значение вблизи критической точки и в ней самой. Поэтому уравнения (28) и (29) дают положительное значение для скачка c_v.

Если пограничная кривая $T - v$ является вблизи критической точки параболой более высокой степени, чем вторая (но обязательно четной), то предел в уравнении (25) равен бесконечности, и скачок c_v в критической точке стремится к плюс бесконечности.

Математически возможен еще случай превращения предела в уравнении (25) в нуль. Для этого показатель степени в уравнении (11) должен быть дробным числом, бо́льшим единицы и меньшим двух. Но тогда показатель степени в уравнении (9) тоже будет дробным числом, бо́льшим двух и меньшим трех. При таком значении показателя степени ни третья производная от давления по объему при постоянной температуре, ни все последующие производные не имеют отличного от нуля конечного значения в критической точке, а превращаются в бесконечность. Поэтому последний случай не имеет физического смысла.

Таким образом достаточно установить, конечное или бесконечно большое значение имеет скачок c_v в критической точке, чтобы однозначно ответить на вопрос о том, является ли пограничная кривая для равновесия жидкость — пар вблизи критической точки параболой или кривой более высокой (четной) степени. Эта связь между скачком c_v и формой пограничной кривой позволяет, следовательно, применить новый метод экспериментального исследования критической фазы. Метод этот обладает по сравнению с применявшимися до сих пор тем преимуществом, что получаемые результаты могут быть истолкованы однозначно.

Экспериментальный материал, по которому можно было бы установить, какое же значение (конечное или бесконечно большое) у скачка c_v в критической точке, имеется для этилена [10,11] и двуокиси углерода [12]. Двуокись углерода исследована более подробно, и для нее определены значения c_v в гомогенной и гетерогенной областях при плотностях, бо́льших и меньших критической плотности.

В некоторых опытах [12] определение теплоемкости начиналось в гетерогенной области и заканчивалось в гомогенной. Естественно, что в этих опытах для c_v получалось значение, промежуточное между значениями $c_{v,\,гет}$ и $c_{v,\,гом}$. Это создало у авторов исследования [12] иллюзию того, что теплоемкость меняется не скачком, а лишь резко, но непре-

рывно возрастает. Однако, если по этим промежуточным значениям для c_v и по значению c_v для гомогенной области вычислить c_v для гетерогенной области, то можно убедиться в том, что теплоемкость при постоянном объеме меняется при пересечении пограничной кривой скачком.

Скачок c_v в критической точке имеет конечное положительное значение (рис. 1). Следовательно, пограничная кривая $T - v$ (равным образом $P - v$) является в окрестности критической точки параболой второй степени.

Значение скачка c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке ничем не выделяется среди прочих значений этого скачка при пересечении пограничной кривой в других местах по обе стороны от критической точки. В частности, кривая скачок — плотность не имеет в критической точке экстремума (рис. 1).

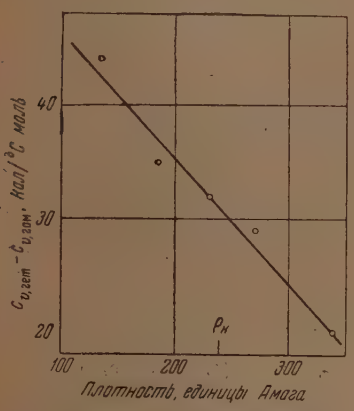


Рис. 1. Скачок c_v при пересечении пограничной кривой у двуокиси углерода

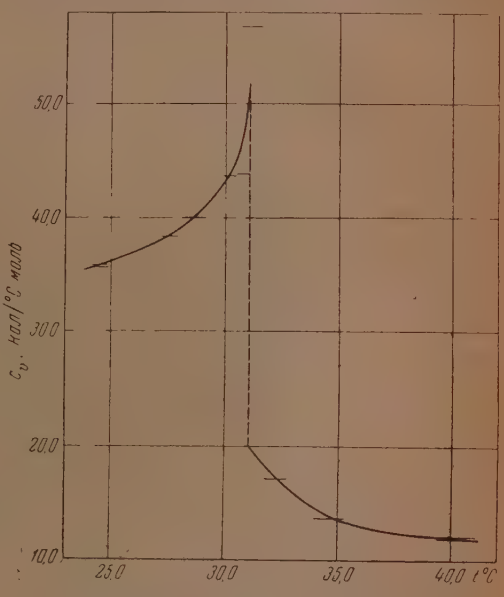


Рис. 2. Скачок c_v у двуокиси углерода при плотности, равной 230,2 единицы Амага

Выясним условия, при которых кривая скачок c_v — плотность не имеет экстремума в критической точке. Дифференцируем уравнение (29) по объему вдоль пограничной кривой

$$\left[\frac{d(c'_{v',\text{ гет}} - c'_{v',\text{ гом}})}{dv'}\right]_{\text{сосущ}} = -\alpha\left[\left(\frac{\partial^3 E'}{\partial v'^3}\right)_T + \frac{\partial^3 E'}{\partial T\,\partial v'^2}\left(\frac{dT}{dv'}\right)_{\text{сосущ}}\right]. \qquad (30)$$

В критической точке $(dT/dv')_{\text{сосущ}}$ равно нулю, и при отсутствии экстремума $(\partial^3 E/\partial v^3)_{T,\text{к}}$ отлично от нуля.

По данным работы [12] видно, что чем плотность двуокиси углерода ближе к критической плотности, тем круче кривая $c_{v,\text{ гет}} - T$ подходит к температуре пограничной кривой. Создается впечатление, что уже при плотности 230,2 единицы Амага (критическая плотность 236,7 единицы Амага [13]) кривая подходит к температуре пограничной кривой с вертикальной касательной (рис. 2). Докажем, что при критической плотности так и должно быть.

Найдем выражение для $c_{v,\text{ гет}}$, когда общий объем двухфазной системы равен критическому объему и система находится вблизи критической точки. При этих условиях 1 моль вещества поровну распределен

между жидкой и паровой фазами

$$E_{\text{гет}} = \frac{1}{2}(E' + E''). \tag{31}$$

Продифференцируем уравнение (31) по температуре при постоянном общем объеме при равновесном сосуществовании фаз и примем во внимание, что вблизи критической точки

$$\left(\frac{dv'}{dT}\right)_{\text{сосущ}} = -\left(\frac{dv''}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{32}$$

Тогда

$$c_{v_{\text{к, гет}}} = \frac{1}{2}(c'_{v'} + c''_{v''}) + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial E'}{\partial v''}\right)_T - \left(\frac{\partial E''}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v'}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{33}$$

Разложим c''_v и $(\partial E''/\partial v'')_T$ в ряд Тейлора по степеням $(v'' - v')$ и примем во внимание уравнение (27). Тогда

$$c_{v_{\text{к,гет}}} = c'_{v'} + \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial v'}\right)_T (v_{\text{к}} - v') - \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2}\right)_T \alpha. \tag{34}$$

Дифференцирование уравнения (34) по температуре при постоянном объеме дает после упрощений

$$\left(\frac{\partial c_{v_{\text{к, гет}}}}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial T}\right)_{v'} + \frac{\partial^2 c'_{v'}}{\partial v' \partial T}(v_{\text{к}} - v') + \alpha\left(\frac{\partial^3 E'}{\partial v'^3}\right)_T \left(\frac{dv'}{dT}\right)_{\text{сосущ}}. \tag{35}$$

Когда температура стремится к критической температуре, последний член правой части уравнения (35) стремится к бесконечности, и $(\partial c_{v_{\text{к, гет}}}/\partial T)_v$ превращается при критической температуре в бесконечность.

Уравнение (28) позволяет вычислить значение скачка c_v в критической точке, если известны значения α и $(\partial^2 E/\partial v^2)_{T,\text{к}}$.

В литературе имеются вычисленные по данным $P - v - T$ [14] значения для энергии двуокиси углерода [3] как функции объема при различных температурах, в том числе и при критической температуре (31,04°С). Методом численного дифференцирования нами было найдено, что $(\partial^2 E/\partial v^2)_{T,\text{к}} \approx 0{,}1$ кал см$^{-6}$ моль.

Значение параметра параболы α было оценено по данным для пограничной кривой $T - v$ [13]; $\alpha \approx 700$ см^6 моль$^{-2}$ град$^{-1}$. Тогда по уравнению (28) $c_{v,\text{гет, к}} - c_{v,\text{гом, к}} \approx 70$ кал град$^{-1}$ моль$^{-1}$, вместо ≈ 33 кал град.$^{-1}$ моль$^{-1}$, определенных экспериментально (рис. 1).

Расхождение в значениях скачка c_v в основном обусловлено ошибкой в значении α. Голландские исследователи [13] не учитывали влияния силы тяжести на форму пограничной кривой вблизи критической точки. Вопрос этот в последнее время экспериментально исследован в работе [15]. Значение параметра параболы α при учете влияния силы тяжести на форму пограничной кривой гораздо меньше, чем без этого учета. Поэтому вычисленное по уравнению (28) значение скачка и получилось больше экспериментально определенного значения.

Для этилена [10,11] теплоемкость при постоянном объеме в гомогенной и гетерогенной областях определена только при одной плотности, незначительно превышающей критическую, и в этом случае скачок c_v при пересечении пограничной кривой имеет положительное конечное значение. Кривая $c_{v_{\text{к, гет}}} - T$ тоже подходит к критической температуре с вертикальной касательной *.

* И в случае этилена некоторые опыты начинались в гетерогенной области и заканчивались в гомогенной. Поэтому пришлось внести в экспериментальные данные поправки, о которых говорилось в случае двуокиси углерода.

Итак, по экспериментальным данным о скачке c_v в случаях двуокиси углерода и этилена пограничные кривые $T-v$ и $P-v$ у этих систем являются (вблизи критической точки) параболами второй степени. Тогда, по уравнению (7), показатель степени m в уравнении (9) равен трем, и в критической точке третья производная от давления по объему при постоянной температуре отлична от нуля.

Если иметь в виду только данные $P-v-T$, то Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [16] правы, когда указывают на отсутствие достоверных доказательств об отличии $(\partial^3 P/\partial v^3)_{T,\,\text{к}}$ от нуля. Но при отличном от нуля значении производной $(\partial^2 E/\partial v^2)_{T,\,\text{к}}$ и при конечном значении скачка c_v в критической точке не может уже быть сомнений, что производная $(\partial^3 P/\partial v^3)_{T,\,\text{к}}$ отлична от нуля.

Ранее указывалось, что превращение в нуль $(\partial^3 P/\partial v^3)_{T,\,\text{к}}$ [при одновременном превращении в нуль и $(\partial^4 P/\partial v^4)_{T,\,\text{к}}$] не противоречило бы справедливости классической теории критических явлений. Канадские исследователи [17] считают, что такой случай они наблюдали у ксенона. Но так как, по их же данным [18], производная $(\partial^2 E/\partial v^2)_{T,\,\text{к}}$ отлична от нуля, то при справедливости утверждения о превращении $(\partial^3 P/\partial v^3)_{T,\,\text{к}}$ в нуль скачок c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке должен равняться бесконечности. Измерения скачка c_v однозначно решат, правы или нет канадские исследователи.

Двухкомпонентные системы. Вывод уравнений для скачков производных в двухкомпонентной системе основан на тех же положениях, что и вывод скачка производной $(\partial E/\partial T)_v\,(=c_v)$ в однокомпонентной системе. Изложим вывод на примере скачка производной $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2}$ [7,19].

Моль раствора равновесно распределен между двумя фазами. Общая мольная доля второго компонента равна N_2, а мольные доли в равновесно сосуществующих фазах будут N_2' и N_2'' при температуре T. Тогда в фазе с одним штрихом находятся $(N_2''-N_2)/(N_2''-N_2')$ молей компонентов, а в фазе с двумя штрихами $(N_2-N_2')/(N_2''-N_2')$ молей. Общий мольный объем двухфазной системы тогда равен

$$v_{\text{гет}}=\frac{N_2''-N_2}{N_2''-N_2'}\,v'+\frac{N_2-N_2'}{N_2''-N_2'}\,v'', \tag{36}$$

где v' и v'' — мольные объемы равновесно сосуществующих фаз.

Уравнение (36) написано в предположении аддитивности объемов и пренебрежения влиянием поверхности раздела между фазами на общий объем системы.

После вывода уравнения (23) можно сразу написать выражение для скачка $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2}$ при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ в том ее месте, где $N_2=N_2'$,

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гет}}-\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гом}}=$$

$$=\left[\left(\frac{\partial v'}{\partial N_2'}\right)_{P,\,T}-\frac{v''-v'}{N_2''-N_2'}\right]\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}}. \tag{37}$$

Когда пограничная кривая пересекается вблизи критической точки, можно воспользоваться уравнениями (15) и (16). Уравнение (37) примет тогда вид [7,19]

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гет}}-\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гом}}=-\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P,\,T}(N_{2,\,\text{к}}-N_2')\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}}. \tag{38}$$

В критической точке правая часть уравнения (38) превращается в неопределенность, так как $(N_{2,\,\text{к}}-N_2')$ стремится к нулю, а $(\partial N_2'/\partial T)_{P,\text{сосущ}}$ —

к бесконечности:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\,N_2,\,\text{гет},\,\text{к}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\,N_2,\,\text{гом},\,\text{к}} = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P,\,T,\,\text{к}} \lim_{N_2' \to N_{2,\,\text{к}}} \times$$

$$\times (N_{2,\,\text{к}} - N_2')\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}}. \tag{39}$$

Напоминаем, что $(\partial^2 v/\partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ отлично от нуля.

Все, что при разборе уравнения (25) было сказано о пограничной кривой $T - v$ для однокомпонентной системы, может быть повторено о пограничной кривой (изобаре) $T - N_2$ для двухкомпонентной системы. Пусть пограничная кривая $T - N_2$ является вблизи критической точки параболой второй степени:

$$(N_{2,\,\text{к}} - N_2')^2 = 2\alpha'(T_\text{к} - T);\ (P = P_\text{к}). \tag{40}$$

При положительном значении α' уравнение (40) справедливо для пограничной кривой с верхней критической температурой, при отрицательном значении α' — с нижней критической температурой. Вблизи критической точки и в ней самой

$$(N_{2,\,\text{к}} - N_2')\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}} = \alpha'. \tag{41}$$

В этом случае скачок $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2}$ имеет конечное значение в критической точке:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\,N_2,\,\text{гет},\,\text{к}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2,\,\text{гом},\,\text{к}} = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P,\,T,\,\text{к}} \alpha'. \tag{42}$$

Вблизи критической точки

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гет}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гом}} = \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P,\,T} \alpha'. \tag{43}$$

Знак α' зависит от того, существует ли на пограничной кривой (изобаре) $T - N_2$ верхняя или нижняя критическая температура. Знак же $(\partial^2 v/\partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ зависит от того, существует ли на пограничной кривой (изотерме) $P - N_2$ верхнее или нижнее критическое давление. Но так как знак α' не определяет знака $(\partial^2 v/\partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ (критическая температура может как повышаться, так и понижаться при повышении давления), то скачок $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ при пересечении пограничной кривой $T - N_2$ в критической точке может иметь как положительное, так и отрицательное значение.

Если пограничная кривая $T - N_2$ является параболой более высокой степени, чем вторая (но обязательно четной), то предел в уравнении (39) равен бесконечности, и скачок $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ стремится к (плюс, минус) бесконечности.

По условию химической стабильности системы приходится отбрасывать третий математически возможный случай превращения предела в уравнении (39) в ноль.

Уравнение для скачка производной $(\partial H/\partial T)_{P,\,N_2}$ $(= c_{P,\,N_2})$ при пересечении пограничной кривой $T - N_2$ можно написать без вывода

$$c'_{P,\,N_2',\,\text{гет}} - c'_{P,\,N_2',\,\text{гом}} = \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P,\,T} - \frac{H'' - H'}{N_2'' - N_2'}\right]\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}}. \tag{44}$$

Вблизи критической точки уравнение (44) примет вид [7]

$$c'_{P,\,N'_2,\,\text{гет}} - c'_{P,\,N'_2,\,\text{гом}} = -\left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N'^2_2}\right)_{P,\,T} (N_{2,\,\text{к}} - N'_2)\left(\frac{\partial N'_2}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}}, \qquad (45)$$

а в самой критической точке

$$c_{P,\,N_2,\,\text{гет,к}} - c_{P,\,N_2,\,\text{гом,к}} = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,\,T,\,\text{к}} \times$$

$$\times \lim_{N_2 \to N_{2,\,\text{к}}} (N_{2,\,\text{к}} - N'_2)\left(\frac{\partial N'_2}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ.}}. \qquad (46)$$

Напоминаем, что $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ отлично от нуля.

Далее можно повторить об уравнении (46) все то, что было изложено относительно уравнения (39). Если для пограничной кривой $T - N_2$ справедливо уравнение (40), то в критической точке

$$c_{P,\,N_2,\,\text{гет,к}} - c_{P,\,N_2,\,\text{гом,к}} = -\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P,\,T,\,\text{к}} \alpha' \qquad (47)$$

и вблизи критической точки

$$c'_{P,\,N'_2,\,\text{гет}} - c'_{P,\,N'_2,\,\text{гом}} = -\left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N'^2_2}\right)_{P,\,T} \alpha'. \qquad (48)$$

Если на пограничной кривой $T - N_2$ существует верхняя критическая температура, то знак $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ отрицательный, а знак α' положительный. При нижней критической температуре знак $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ положительный, а знак α' отрицательный. Поэтому в обоих случаях скачок $c_{P,\,N_2}$ в критической точке имеет положительное значение.

В двухкомпонентной системе зависимость между давлением и температурой критической фазы передается уравнением критической кривой [4, 19]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}} = \frac{1}{T_{\text{к}}} \frac{(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}}{(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}}. \qquad (49)$$

Из уравнений (39), (46) и (49) получаем уравнение критической кривой, связывающее скачки $c_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ и $(\partial v / \partial T)_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ [7, 19]

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}} = \frac{1}{T_{\text{к}}} \frac{c_{P,\,N_2,\,\text{гет,к}} - c_{P,\,N_2,\,\text{гом,к}}}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\,N_2,\,\text{гет,к}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P,\,N_2,\,\text{гом,к}}}. \qquad (50)$$

При исследовании равновесия жидкость — пар в двухкомпонентных системах может оказаться полезным уравнение для скачка $(\partial v / \partial P)_{T,\,N_2}$ при пересечении пограничной кривой (изотермы) $P - N_2$

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T,\,N'_2,\,\text{гет}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T,\,N'_2,\,\text{гом}} = \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial N'_2}\right)_{P,\,T} - \frac{v'' - v'}{N''_2 - N'_2}\right]\left(\frac{\partial N'_2}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосущ}}. \qquad (51)$$

Вблизи критической точки уравнение (51) примет вид

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T,\,N'_2,\,\text{гет}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T,\,N'_2,\,\text{гом}} = -\left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N'^2_2}\right)_{P,\,T} (N_{2,\,\text{к}} - N'_2)\left(\frac{\partial N'_2}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосущ}}. \qquad (52)$$

Пусть пограничная кривая (изотерма) $P - N_2$ является вблизи критической точки параболой второй степени

$$(N_{2,\,\text{к}} - N_2')^2 = 2\alpha''(P_\text{к} - P); \quad (T = T_\text{к}), \tag{53}$$

α'' положительно в случае верхнего критического давления и отрицательно в случае нижнего критического давления. В критической точке

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\,N_2,\,\text{гет},\,\text{к}} - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T,\,N_2,\,\text{гом},\,\text{к}} = -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P,\,T,\,\text{к}} \alpha''. \tag{54}$$

Так как знаки у $(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P,\,T,\,\text{к}}$ и α'' всегда одинаковы, то скачок $(\partial v / \partial P)_{T,\,N_2}$ всегда имеет отрицательное значение при пересечении пограничной кривой $P - N_2$ в критической точке.

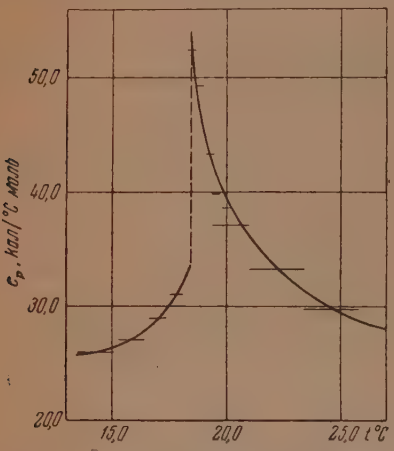


Рис. 3. Скачок c_P в системе триэтиламин — вода при критическом составе

Экспериментальный материал, по которому можно было бы установить, какое же значение (конечное или бесконечно большое) у скачков производных в критических точках двухкомпонентных систем, хотя и больше, чем для однокомпонентных систем, но все же не велик [8, 9, 20—24].

Во всех исследованных случаях скачки $c_{P,\,N_2}$ и $(\partial v / \partial T)_{P,\,N_2}$ при пересечении пограничной кривой $T - N_2$ в критической точке имеют конечное значение. Поэтому пограничные кривые $T - N_2$ являются вблизи критической точки параболами второй степени.

В полном согласии с теорией скачки $c_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ всегда имеют положительное значение как у систем с верхней критической температурой, так и у систем с нижней критической температурой.

Значение скачка $c_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ или скачка $(\partial v / \partial T)_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ при пересечении пограничной кривой в критической точке ничем не выделяется среди прочих значений этого скачка при пересечении пограничной кривой в других местах по обе стороны от критической точки. В частности, кривая скачок — мольная доля не имеет в критической точке экстремума [8,9].

Для отсутствия экстремумов необходимо, чтобы $(\partial^3 H / \partial N_2^3)_{P,\,T,\,\text{к}}$ и $(\partial^3 v / \partial N_2^3)_{P,\,T,\,\text{к}}$ были отличны от нуля.

Можно доказать, что при N_2, равном $N_{2,\,\text{к}}$, кривые $c_{P,\,N_{2,\,\text{к}},\,\text{гет}} - T$ и $(\partial v / \partial T)_{P,\,N_{2,\,\text{к}},\,\text{гет}} - T$ имеют при критической температуре вертикальные касательные. Ход доказательств тот же, что и в случае кривой $c_{v_\text{к},\,\text{гет}} - T$.

Экспериментальные данные для $c_{P,\,N_{2,\,\text{к}},\,\text{гет}}$ (рис. 3) свидетельствуют о наличии вертикальной касательной при критической температуре*.

Уравнения (42), (47) и (50) были уже проверены [8, 9] на примере двух систем, фенол — вода и триэтиламин — вода, для которых имелись необходимые для такой проверки физико-химические данные. Проверка пока-

* В работе [21] тоже некоторые измерения теплоемкости начинались в одной области и заканчивались в другой. В эти измерения были внесены поправки, как это было указано раньше.

зала, что эти уравнения передают экспериментальные данные качественно прекрасно и количественно вполне удовлетворительно.

Экспериментальные данные о скачках $c_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ и $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2,\,\text{к}}$ свидетельствуют о том, что пограничные кривые $T-N_2$ у исследованных систем являются вблизи критической точки параболами второй степени. Тогда, по уравнению (17), показатель степени r в уравнении (19) равен трем, и в критической точке третья производная от химического потенциала компонента по мольной доле компонента при постоянных давлении и температуре отлична от нуля. Как и в случае однокомпонентных систем, измерения скачков являются надежнейшим средством установить, превращается ли $(\partial^3\mu_2/\partial N_2^3)_{P,\,T,\,\text{к}}$ или не превращается в нуль.

Измерения скачков представляют интерес не только для выяснения особенностей критической фазы, но и вообще для термодинамики двухфазных равновесий.

Комбинирование уравнений (12) и (44), (13) и (37), (13) и (51) дает

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)^2_{P,\,\text{сосущ}} = \frac{N_1'}{T\,(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,\,T}}\left(c'_{P,\,N_2',\,\text{гет}} - c'_{P,\,N_2',\,\text{гом}}\right), \tag{55}$$

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T,\,\text{сосущ}}\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ}} = -\frac{N_1'}{T\,(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,\,T}}\left[\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гет}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P,\,N_2',\,\text{гом}}\right], \tag{56}$$

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)^2_{T,\,\text{сосущ}} = -\frac{N_1'}{(\partial\mu_2'/\partial N_2')_{P,\,T}}\left[\left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T,\,N_2',\,\text{гет}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T,\,N_2',\,\text{гом}}\right]. \tag{57}$$

По уравнению (55), при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ в любом ее месте скачок $c_{P,\,N_2}$ всегда положителен. Равным образом, по уравнению (57), при пересечении пограничной кривой $P-N_2$ в любом ее месте скачок производной $(\partial v/\partial P)_{T,\,N_2}$ всегда отрицателен.

У системы с верхней критической температурой $(\partial N_2'/\partial T)_{P,\,\text{сосущ}}$ имеет положительное значение (при условии, что $N_2' < N_{2,\,\text{к}}$). Поэтому по уравнению (56), знак $(\partial N_2'/\partial P)_{T,\,\text{сосущ}}$ у этих систем противоположен знаку скачка производной $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2}$.

Измерения скачков $c_{P,\,N_2}$, $(\partial v/\partial T)_{P,\,N_2}$, $(\partial v/\partial P)_{T,\,N_2}$ при пересечении пограничных кривых $T-N_2$ и $P-N_2$ могут заменить измерения теплосодержаний и объемов.

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ

По мере исчезновения различия между фазами уменьшается поверхностное натяжение γ на границе фаз, превращаясь в критической точке в нуль

$$\gamma_{\text{к}} = 0. \tag{58}$$

Для правильной оценки роли поверхностных явлений в критических явлениях следует указать, что и производная от поверхностного натяжения по температуре при условии равновесного сосуществования фаз тоже равна нулю в критической точке

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{P,\,\text{сосущ},\,\text{к}} = 0. \tag{59}$$

Поверхностное натяжение на границе жидкость — насыщенный пар в однокомпонентной системе передается вблизи критической температуры

приближенным уравнением [25]

$$\gamma = \frac{b}{2T_{\text{к}}}(T_{\text{к}} - T)^2. \tag{60}$$

Из уравнения (60) сразу следует уравнение (59).

Для случая двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе уравнению (59) можно дать термодинамическое доказательство. Запишем для этого случая известное уравнение Гиббса [1]

$$d\gamma = -s_\omega\, dT - \Gamma_{2\,(1)}\, d\mu_2. \tag{61}$$

s_ω — избыток энтропии, $\Gamma_{2\,(1)}$ — избыток второго компонента, обе величины на единицу поверхности ω. Поверхность раздела между фазами проведена таким образом, чтобы избыток первого компонента был равен нулю.

В критической точке

$$s_{\omega,\,\text{к}} = 0;\ \Gamma_{2\,(1),\,\text{к}} = 0.$$

Дифференцирование уравнения (61) по температуре вдоль пограничной кривой $T - N_2$ при постоянном давлении дает

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial T}\right)_{P,\ \text{сосущ}} = -s_\omega - \Gamma_{2\,(1)}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{P,\ \text{сосущ}}. \tag{62}$$

Пригожин [26] указал, что вычисление значения $(\partial\mu_2/\partial T)_{P,\ \text{сосущ}}$ для критической точки наталкивается на то затруднение, что в этой точке $(\partial N_2/\partial T)_{P,\ \text{сосущ}}$ превращается в бесконечность. Но это затруднение легко устранимо. Действительно,

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_{P,\ \text{сосущ}} = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{P,\ N_2} + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,\ T}\left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_{P,\ \text{сосущ}}. \tag{63}$$

Произведение $(\partial\mu_2/\partial N_2)_{P,\ T}$ на $(\partial N_2/\partial T)_{P,\ \text{сосущ}}$ превращается в критической точке в нуль, согласно уравнению (17). Тогда $(\partial\gamma/\partial T)_{P,\ \text{сосущ},\ \text{к}}$ равно нулю.

Превращение поверхностного натяжения и производной от поверхностного натяжения по температуре в нуль в критической точке влечет за собой очень малые значения поверхностного натяжения вблизи критической точки. С одной стороны, очень малые значения поверхностного натяжения вблизи критической точки способствует легкому взаимному диспергированию сосуществующих фаз. С другой стороны, из-за малой величины поверхностного натяжения взаимное диспергирование фаз очень мало влияет на их термодинамические свойства.

При выводе уравнений для скачков было сделано допущение, что даже сильно развитая поверхность раздела между фазами не влияет на термодинамические свойства системы, например объем, энергию, теплосодержание. Поэтому лучшим доказательством, если не совершенно ничтожной, то, во всяком случае, второстепенной роли поверхностных явлений в термодинамике критических явлений, служит превосходная качественная и вполне удовлетворительная количественная передача экспериментальных данных уравнениями для скачков. Авторы поэтому не могут согласиться с утверждениями о решающей роли поверхностных явлений в критических явлениях [27].

О НЕКОТОРЫХ ТЕОРИЯХ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

Центральным пунктом теории критических явлений, развиваемой Майером [28], является допущение, что пограничная кривая (например, $P - v$ у однокомпонентных систем, $T - N_2$ у двухкомпонентных систем) заканчивается не критической точкой, а математически горизонтальной прямой конечного протяжения.

Экспериментальный материал, который Майер приводит в подтверждение своей теории, весьма не убедителен. Наличие горизонтального участка, конечного протяжения на пограничной кривой $P - v$ у этилена [29] объясняется гравитационным эффектом и противоречит конечному значению скачка c_v в критической точке этого вещества. Наличие горизонтального участка конечного протяжения на кривых μ_2—N_2 у системы триэтиламин — вода [30] снова противоречит конечному значению скачков c_{P,N_2} и $(\partial v/\partial T)_{P,N_2}$ при пересечении пограничной кривой T— N_2 этой системы в критической точке.

Конечные значения скачков в критических точках, обнаруженные экспериментально пока у двух однокомпонентных систем и ряда двухкомпонентных систем, лишают теорию Майера, при лучшем для нее исходе, всеобщности.

Пока не будут экспериментально обнаружены скачки с бесконечно большим значением при пересечении пограничных кривых в их критических точках, до тех пор теория Майера не может претендовать даже на ограниченную применимость. При бесконечно большом значении скачка, когда пограничная кривая должна быть параболой не ниже четвертой степени, можно хоть аргументировать неизбежными ошибками измерений, не позволяющими отличить параболу с высоким (четным) показателем степени от математически горизонтального участка пограничной кривой.

Парабола с нечетным показателем степени вообще исключена как уравнение пограничной кривой в окрестности критической точки. Для равновесия жидкость — пар в однокомпонентных системах Гуггенхейм [31] предложил эмпирическое уравнение для пограничной кривой плотность — температура, которое в окрестности критической точки превращается в уравнение (11), но с нечетным показателем степени ($m - 1 = 3$). Поэтому эмпирическое уравнение Гуггенхейма, хорошо передающее экспериментальные данные вдали от критической точки, в окрестности критической точки является ошибочным. Для двуокиси углерода и этилена уравнение Гуггенхейма дважды ошибочно, так как оно требует бесконечно большого скачка c_v в критической точке, опыт же обнаруживает скачок с конечным значением.

Цимм [32] также ошибся, когда он для пограничной кривой T — N_2 вблизи критической точки двухфазного равновесия жидкость — жидкость в системе перфторметилциклогексан — четыреххлористый углерод предложил уравнение (20), но с нечетным показателем степени ($r - 1 = 3$). Если даже измерения обнаружат бесконечно большое значение скачка $[c_{P,N_2}, (\partial v/\partial T)_{P,N_2}]$ в критической точке этой системы, то и тогда нечетный показатель степени исключен. Показатель степени в случае бесконечно большого скачка может быть равен четырем или большему четному числу.

Центральным пунктом обобщенной теории критических явлений, развиваемой В. К. Семенченко [33], является допущение о тождестве критических явлений и фазовых переходов второго рода. Основанием к такому допущению послужило наличие скачков как в критической точке, так и в точке фазового перехода второго рода.

Общей причиной скачков в обоих случаях является изменение скачком условий при прохождении как через критическую точку, так и точку фазового перехода второго рода. Но на этом общность и заканчивается, так как изменения различны в обоих случаях. Критическая точка лежит на границе между двух- и однофазной областями. В точке фазового перехода второго рода скачком меняется симметрия вещества, состояние же его меняется непрерывно [16]. Возникновение критических явлений и фазовых переходов второго рода различно. Поэтому не может быть и, действительно, нет тождественности между критическими явлениями и фазовыми переходами второго рода, а существует лишь частичное сходство.

Словесная характеристика, как она дана Гиббсом — Столетовым, сущности критических явлений и перевод этой характеристики на язык математики [1] вполне адекватны. Критическая фаза как предельный случай двухфазного равновесия обладает особенностями, характерными для этого равновесия. Особенность же любого двухфазного равновесия в системе с любым количеством компонентов состоит в том, что в равновесной двухфазной системе можно изменять экстенсивные свойства — общую энтропию системы, общий объем системы, общие для всей системы числа молей компонентов — без изменения интенсивных величин — температуры, давления и химических потенциалов компонентов. Эту особенность двухфазной равновесной системы Гиббс [1] и положил в основу термодинамики критических явлений.

Точка фазового перехода второго рода не возникает из двухфазного равновесия, особенностью, присущей двухфазному равновесию, она обладать не может, уравнения критической фазы, выведенные Гиббсом, к ней не приложимы.

В. К. Семенченко [34] при выводе обобщенных уравнений, которые он считает справедливыми как для критической фазы, так и для точки фазового перехода второго рода, принял, без обоснования, постоянство экстенсивных свойств системы при изменении интенсивных свойств. Для однокомпонентной системы — случай, который мы вслед за В. К. Семенченко рассматриваем для простоты,— его уравнения принимают вид

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} dT = 0, \quad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,n} dT = 0. \qquad (64)$$

n — число молей компонента.

Система уравнений (64) не является характеристикой критической фазы, понимаемой как предельный случай двухфазного равновесия, по той причине, что в природе нет двухфазных равновесий в однокомпонентной системе, у которой можно было бы изменить давление и температуру при одновременном постоянстве объема и энтропии.

Система уравнений (64) останется ошибочной, если даже не связывать сущность критических явлений с окончанием двухфазного равновесия. Действительно, чтобы изменение давления с температурой при постоянном объеме не сопровождалось изменением энтропии, необходимо, чтобы теплоемкость при постоянном объеме была равна нулю $[(\partial S / \partial T)_{V,\,n} = C_V / T]$

$$C_{V,\,\text{к}} = 0. \tag{65}$$

Известно же, что $C_{V,\,\text{к}}$ для критической фазы, заканчивающей равновесие жидкость — пар в однокомпонентной системе, имеет отличное от нуля конечное значение. В точке фазового перехода второго рода C_V тоже имеет отличное от нуля конечное значение.

Тот факт, что из системы уравнений (64) вытекает как следствие ошибочное уравнение (65), можно доказать и собственными вычислениями В. К. Семенченко [34], если их довести до конца. В. К. Семенченко, преобразуя функциональный определитель системы уравнений (64), получил уравнение

$$C_P = -T\,\frac{(\partial V / \partial T)^2_{P,\,n}}{(\partial V / \partial P)_{T,\,n}}. \tag{66}$$

С другой стороны, хорошо известно термодинамическое уравнение

$$C_P - C_V = -T\,\frac{(\partial V / \partial T)^2_{P,\,n}}{(\partial V / \partial P)_{T,\,n}}. \tag{67}$$

Из сопоставления уравнений (66) и (67) следует опровергаемое экспериментальными данными ошибочное уравнение (65), свидетельствующее об ошибочности исходной системы уравнений (64).

Скачки $(\partial E / \partial T)_v$ $(=c_v)$, $(\partial H / \partial T)_{P,\,N_2}$ $(=c_{P,\,N_2})$ $(\partial v / \partial T)_{P,\,N_2}$ и других производных обусловлены тем, что в точке, для которой находятся производные, условия меняются скачком. Точка лежит, например, на пограничной кривой фазового равновесия или на кривой фазовых переходов второго рода. Без изменения скачком условий в точке в ней не могут меняться скачком значения производных. Поэтому лишены основания рассуждения о скачке C_P в гомогенной области, лежащей вблизи критической точки, заканчивающей равновесие жидкость — пар в однокомпонентной системе.

Подвод тепла к равновесной двухфазной однокомпонентной системе при постоянном давлении не сопровождается изменением температуры $(dT = 0)$. Поэтому общая теплоемкость при постоянном давлении равновесной двухфазной однокомпонентной системы $(C_{P,\,\text{гет}})$ равна бесконечности. Критическая точка как предельный случай двухфазного равновесия должна обладать этой же особенностью:

$$\lim_{\substack{P \to P_\text{к} \\ T \to T_\text{к}}} C_P \to \infty. \tag{68}$$

Уравнение (68) было уже известно Гиббсу [1].

В однофазной области вблизи критической точки C_P должно иметь, вследствие непрерывного изменения свойств системы, очень большие значения и, по необходимости («геометрической необходимости» — как писал А. Г. Столетов [2]), проходить через максимум. Авторы поэтому не могут разделить удивления, высказываемого в некоторых работах по поводу «аномального» хода C_P вблизи критической точки [35]. Пора перестать называть явления (в том числе и скачки производных), которые полностью согласуются с теорией, аномальными.

Наряду с попытками увидеть скачок там, где его не могло быть, были просмотрены скачки там, где они реально существуют. Канадские исследователи [10, 11] не обнаружили скачка C_V в критической точке этилена, а голландские исследователи [12] — скачка C_V в критической точке двуокиси углерода.

Голландские исследователи считали, что происходит резкий, но непрерывный рост теплоемкости при прохождении через критическую точку. Они даже усомнились в правильности своих же вычислений C_V [3] по ими же полученным данным $P - v - T$ для двуокиси углерода [14]. Голландские исследователи и правильно вычисляли, и точно измеряли. Они только просмотрели существование скачка, повидимому, формально поняв положение о непрерывности свойств при прохождении через критическую точку.

Существование скачка может быть понято со всех его сторон, если принять основное положение классической теории критических явлений: критическая фаза представляет собой конец двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Поэтому существование скачков в критической точке является убедительным доказательством справедливости классической теории критических явлений.

ВЫВОДЫ

1. Для подтверждения классической теории критических явлений необходимо было подвергнуть экспериментальной проверке ряд вопросов; необходимо было проверить основное положение теории о том, что критическая точка есть именно точка, а не целая область состояний, и что критическая точка является концом двухфазного равновесия, где сосуществующие фазы становятся тождественными; необходимо было установить, какие формы имеют пограничная кривая и критическая изотерма вблизи критической точки. Термодинамические соотношения классической теории критических явлений выведены при допущениях, справедливость которых также должна быть доказана экспериментально. Это касается пренебрежения поверхностными силами и предположения об отсутствии математических особенностей в критической точке.

2. Положительное решение этих вопросов удалось получить вследствие применения нового метода исследования — метода скачка некоторых свойств системы при пересечении пограничной кривой в критической точке. Уравнения, связывающие значок с формой пограничной кривой, были выведены в том предположении, что критическая точка не обладает математическими особенностями и что даже сильно развитая поверхность раздела между сосуществующими фазами не сказывается на их термодинамических свойствах. Совпадение значений скачков, вычисленных по этим уравнениям, с экспериментально измеренными значениями свидетельствует о справедливости сделанных допущений.

3. Экспериментальные данные показали, что скачки при пересечении пограничной кривой в критической точке имеют конечные значения. Следовательно, пограничная кривая вблизи критической точки является параболой, критическая изотерма есть кривая третьего порядка, и первой производной, отличной от нуля, является третья производная.

4. При конечном значении скачка на пограничной кривой в окрестности критической точки не может существовать горизонтального участка конечного протяжения, как это утверждает теория Майера. В критической точке заканчивается двухфазное равновесие, где сосуществующие фазы становятся тождественными, и критическая точка действительно является точкой, а не целой областью существования.

5. Несмотря на наличие скачков, как при пересечении пограничной кривой, так и при пересечении кривой фазовых переходов второго рода, имеется существенное различие в этих явлениях. Было показано, что уравнения Гиббса, характеризующие критическую фазу как таковую, не могут характеризовать точку фазового перехода второго рода.

6. Общим итогом всего исследования являются подтверждение классической теории критических явлений и конкретизирование ее основных положений.

Поступила
27.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1950.
2. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, Гос. изд. техн.-теорет. лит., т. I, М.—Л., 1939; т. II, 1941.
3. A. Michels, A. Bijl, C. Michels, Proc. Roy. Soc. London, A 160, 376, 1937.
4. Н. Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. 1 и 2. ОНТИ, М., 1936.

5. Р. Курант, Курс дифференциального и интегрального исчисления, Гос. научно-технич. изд., М.—Л., 1931.
6. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Thermodynamik, Berlin, 1929.
7. И. Р. Кричевский, ДАН, **83**, 435, 1952.
8. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Левинзон, ДАН, **94**, 509, 1954.
9. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, **100**, 737, 1955.
10. D. B. Pall, J. W. Broughton, O. Maass, Canad. Journ. Research, B **16**, 230, 1938.
11. D. B. Pall, O. Maass, Canad. Journ. Research, B **16**, 449, 1938.
12. A. Michels, J. Strijland, Physica, **18**, 613, 1952.
13. A. Michels, B. Blaisse, C. Michels, Proc. Roy. Soc. London, A **160**, 358, 1937.
14. A. Michels, C. Michels, Proc. Roy. Soc. London, A **153**, 201, 1935; A. Michels, C. Michels, H. Wouters, Proc. Roy. Soc. London, A **153**, 214, 1935.
15. M. A. Weinberger, W. G. Schneider, Canad. Journ. Chem., 30, 422, 1952.
16. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая механика, Гос. изд. техн.-теор. лит., 1952.
17. H. W. Habgood, W. G. Schneider, Canad. Journ. Chem., **32**, 98, 1954.
18. H. W. Habgood, W. G. Schneider, Canad. Journ. Chem., **32**, 164, 1954.
19. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, 1952.
20. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, **25**, 362, 1951.
21. G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., **39**, 19, 1953.
22. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер, М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, **25**, 1469, 1951.
23. Х. И. Амирханов и И. Г. Гурвич, ДАН, **91**, 221, 1953.
24. В. А. Холлер и К. Г. Хомяков, ДАН, **90**, 199, 1953.
25. Р. Фаулер и Э. Гуггенхейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, М., 1949.
26. I. Prigogine, Discuss. Farad. Soc., N 15, 286, 1953.
27. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, **19**, 26, 1949.
28. Дж. Майер и М. Гепперт-Майер, Статистическая механики, ИИЛ, М., 1952.
29. J. R. Dacey, R. L. McIntosh, O. Maass, Canad. Journ. Research, B **17**, 206, 276, 1939; S. G. Mason, S. N. Naldrett, O. Maass, Canad. Journ. Research, B **18**, 103, 118, 1940, B **26**, 592, 1949.
30. L. Roberts, J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., **9**, 852, 1941; J. E. Mayer, Changements de phases, Paris, 1952, стр. 35.
31. E. A. Guggenheim, Journ. Chem. Phys., **13**, 253, 1945.
32. B. H. Zimm, Journ. Chem. Phys., **20**, 538, 1952.
33. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **21**, 1461, 1947; Вестн. МГУ, **11**, 103, 1948; Журн. физ. химии, **26**, 1337, 1952.
34. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, **25**, 121, 1951.
35. А. Шейндлин, Теплоэнергетика, № 3, 26, 1954.

ТЕПЛОСОДЕРЖАНИЕ α-МОДИФИКАЦИИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ (КОРУНДА) ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский

Настоящая работа имела целью получение уточненных значений удельного теплосодержания α-модификации окиси алюминия (корунда) при температурах выше 1100° С. Экспериментальные данные в этой области температур чрезвычайно скудны и не особенно надежны.

Корунд имеет большой интерес для высокотемпературной калориметрии. Химическая и термическая стойкость корунда наряду с его большой объемной теплоемкостью дает основания попытаться применить его в качестве образцового вещества для градуировки и проверки калориметров [1].

АППАРАТУРА И МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения были выполнены по методу смешения.

Описываемая установка состоит из следующих основных частей:

А. Высокотемпературной печи сопротивления (нагревателя) с устройством для регулировки ее температуры и измерения температуры образца в печи.

Б. Калориметра с термостатированной оболочкой, устройством для измерения подъема температуры и установкой для градуировки калориметра.

Высокотемпературный нагреватель *1* (рис. 1) смонтирован над калориметром и отводится в сторону только для вынимания образца из калориметра. Нагреватель состоит из вертикальной трубчатой печи с двумя нагревательными каскадами. Основной нагревательный каскад *2* изготовлен из проволоки сплава 80% платины и 20% родия. Проволока уложена в винтовую канавку на корундовой трубе. Этот каскад состоит из трех независимых секций. Второй каскад *3* состоит из навитой на трубу большего диаметра нихромовой проволоки. Вся печь окружена охлаждаемыми проточной водой экранами *4*. Жаровое пространство закрывается заслонкой *5*, также охлаждаемой водой (заслонка отводится в сторону при помощи специального приспособления).

Определение теплосодержания образцов производилось при помощи массивного калориметра с изотермической оболочкой (рис. 1). Конструкция калориметра была разработана с учетом результатов исследований М. М. Попова и др. [2]

Калориметр состоит из блока *6* из электролитической меди массой 22 кг. На блок плотно надет чехол из никелированной фольги *7*. По оси блока высверлен канал *8* (глубина —$^2/_3$ высоты блока), служащий для приема образца. Нижняя часть канала имеет форму усеченного конуса и выложена платиновой жестью.

В канал вставлена стальная втулка *9*, несущая градуировочный нагреватель,— бифиллярно навитую манганиновую проволоку. Втулка имеет зоны термического контакта с блоком в верхней и нижней своих частях. Канал калориметра закрывается крышкой *10*. Крышка может быть отведена в сторону при помощи шнурка и возвращается в прежнее положение пружиной. На поверхности блока в двухзаходной винтовой нарезке уложен платиновый термометр сопротивления *11* (50Ω при комнатной температуре).

Термостат для калориметра состоит из двух водяных ванн. Внешняя ванна *12* емкостью 35 л термостатируется при помощи проточного термостата типа ТС-15. Чтобы иметь возможность работать при температуре 20° С, система терморегулирования термостата ТС-15 дополнена приспособлением для автоматического включения и выключения охлаждающей термостат проточной воды. Внутренняя ванна *13* имеет емкость около 75 л. В этой ванне в водонепроницаемом кожухе *14* помещается калориметр. По-

скольку оптимальный температурный режим устанавливается тогда, когда температура внутренней ванны несколько превышает среднюю температуру внешней, внутренняя ванна снабжена для предварительной настройки нагревателем *15* и холодильником *16*. Внутренняя ванна в основном играет роль теплового буфера, сглаживая колебания температуры внешней ванны. Описанная система позволяет поддерживать температуру стенок кожуха, окружающего калориметр, постоянной с колебаниями, не превосхо-

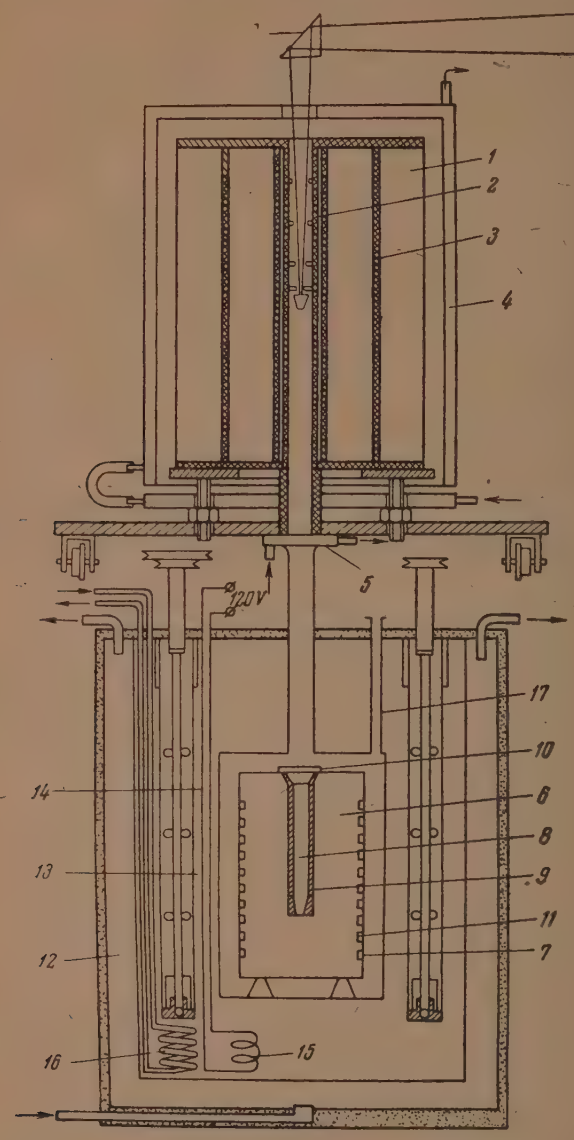


Рис. 1. Схема калориметрической установки

дящими $\pm 0{,}002°$. Требуемое постоянство температуры изотермической оболочки калориметра оценено по формуле:

$$\delta(T_{\text{обол}}) = \frac{\delta[\Delta(\Delta t)]}{k\tau},$$

где $\delta[\Delta(\Delta t)]$ — допустимая погрешность в определении поправки на теплообмен; k — константа охлаждения; $\delta(T_{\text{обол}})$ — среднее изменение температуры оболочки за время τ.

Измерение сопротивления термометра производилось при помощи специального шестидекадного термометрического моста, изготовленного заводом «Эталон». Мост находится в масляном термостате. Примененный гальванометр типа ГПЗ того же завода при токе в термометре порядка 7 mA обеспечивал чувствительность установки, соответствующую 0,8 мм на 0,001°.

Перегрев калориметра δt, вызываемый измерительным током, над температурой оболочки, оцененный по формуле

$$\delta t = \frac{I^2R}{kC},$$

в нашем случае не превосходил 0,01° (I — сила тока в термометре с сопротивлением R, k — константа охлаждения и C — теплоемкость медного блока). Такой постоянный перегрев не может служить источником сколько-нибудь ощутимых погрешностей, поскольку термометр и калориметр представляют собой по существу одно целое.

Источниками погрешностей могут явиться: а) непостоянство силы тока в термометре и б) нарушение теплового режима в системе блок — термометр в главном периоде.

Первая погрешность была устранена применением для питания моста источника тока большой емкости. Что же касается второго фактора, то его влияние исключается путем градуировки калориметра.

ГРАДУИРОВКА КАЛОРИМЕТРА

Градуировка калориметра, сводящаяся к определению теплового значения калориметра, выраженного в условных единицах кал/ом, производилась электрическим методом.

Время пропускания тока определялось при помощи хронографа при скорости перемещения ленты 30 мм в секунду. Минутные и секундные сигналы подавались к хронографу от образцового кварцевого генератора.

Для измерения мощности электрического тока применялась компенсационная схема с потенциометром 1-го класса типа ПН-4 завода «Эталон».

Определяемое таким способом тепловое значение калориметра должно быть несколько различным для различных количеств вводимого тепла, поскольку средняя теплоемкость металла блока возрастает с увеличением интервала температур и одновременно убывает и средний температурный коэффициент электрического сопротивления проволоки термометра. Суммарное влияние этих факторов должно вызывать изменение теплового значения порядка 0,03—0,04% на каждый градус изменения интервала температуры. На величину теплового значения калориметра могут оказать влияние также отступления от линейной зависимости величины теплопотерь от времени и температурного напора (для вычисления поправки на теплообмен применяется формула Реньо — Пфаундлера — Усова). На величине теплового значения сказываются еще остаточные погрешности калибровки измерительных сопротивлений моста.

Определение теплового значения калориметра было произведено для подъемов температуры от 0,1 до 2,5° и были выведены интерполяционные уравнения, связывающие тепловое значение и подъем температуры калориметра *.

Градуировка проводилась таким образом, чтобы выявить и исключить возможные вариации теплового значения калориметра, связанные с изменением калориметра, термометра и измерительных сопротивлений. С этой целью опыты с большими количествами тепла чередовались с опытами при меньших количествах тепла. После окончания определений теплоемкостей градуировка была повторена. Не было обнаружено изменений теплового значения, превосходящих случайные погрешности градуировки.

Отдельно были проведены две серии определений тепловых значений для количеств тепла, соответствующих теплосодержанию ампулки, которая служила для помещения образца при измерениях теплоемкости.

При градуировке было установлено, что тепловое значение калориметра не зависит от изменения в широких пределах времени пропускания тока (т. е. от формы кривой нагрева).

При оценке правильности результатов были учтены как случайные, так и систематические погрешности, т. е.: а) погрешности проверки применявшихся мер и измерительных приборов; б) погрешности, связанные с влиянием колебаний внешней температуры на электроизмерительную аппаратуру, и в) погрешности определения поправки на теплообмен калориметра, связанные с погрешностями определения хода температуры, а также погрешности, вызванные колебаниями температуры оболочки. Из источников систематических погрешностей заслуживают внимания два:

---

* Изменение теплового значения калориметра в зависимости от количества вводимого тепла в нашем случае характеризуется величиной порядка 0,1% на градус изменения величины подъема температуры. Воспроизводимость результатов градуировки характеризуется величиной $\pm 0{,}03\%$ для среднеквадратичной погрешности отдельного измерения.

а) в подводящих проводниках к градуировочному нагревателю выделяется около 0,1% от всего количества вводимого в калориметр тепла. Потенциальные проводники нагревателя были припаяны с таким расчетом, чтобы учесть ту часть выделяющегося в подводящих проводниках (между выходом из кожуха и калориметром) тепла, которая воспринимается калориметром. Поскольку градуировочный нагреватель стационарно заделан в калориметр, теплоотвод по проводникам одинаков и при градуировке, и при опытах по определению теплоемкостей. Чтобы гарантировать полное исключение погрешностей, были приняты меры, обеспечивающие надлежащий тепловой режим концов этих проводников. Подводящие проводники соединены с проволокой нагревателя через промежуточные флажки из медной фольги, на значительном протяжении приклеенные к поверхности калориметра, а с другой стороны все провода проходят в медной трубке *17* (рис. 1) через термостат.

Подсчет показывает, что погрешность учета доли этого тепла, воспринимаемой калориметром, вряд ли превосходит 0,02% от общего количества тепла.

б) При учете работы электрического тока в нагревателе имеется некоторая неопределенность, связанная с начальным моментом стабилизации тока в градуировочном нагревателе (непосредственно после переключения батареи с баластного сопротивления на нагреватель). По ориентировочным данным предельная величина соответствующей ошибки не превосходит 0,003% [3].

На основании учета всех перечисленных выше факторов было найдено, что предельная погрешность определения теплового значения для подъемов температур, больших 0,5°, не превосходит 0,06%.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗЦА

Точные измерения теплоемкости при температурах выше 1100° С требуют применения оптического пирометра для измерения температуры образца в печи. Действительно, практическая стоградусная шкала строится в этой области температур на основании законов излучения с применением визуального монохроматического пирометра. Таким образом, вопрос об измерении температуры образца, один из основных при определении теплоемкости, должен решаться методами оптической пирометрии. Эти методы позволяют приблизить точность измерения температуры к точности построения шкалы и избежать накопления погрешностей, связанных с передачей шкалы и сохранностью градуировки.

В описываемой установке измерение температуры образца производится при помощи оптического монохроматического пирометра *18* с прямоугольной призмой *19*, укрепленной над печью (рис. 1). Для защиты призмы от горячих потоков воздуха из печи служит вентилятор, создающий горизонтальный поток воздуха между печью и призмой.

Увеличение окулярного микроскопа пирометра равно 35. Измерение силы тока в пирометрической лампочке осуществлялось при помощи компенсационной установки.

Градуировка пирометра (в комплекте с призмой) производилась по группе образцовых (эталонных) ламп.

Образцы корунда в форме прозрачных стерженьков диаметром ~ 4 мм были изготовлены заводом им. М. И. Калинина. По сообщению завода образцы содержат не менее 99,9% окиси алюминия. Частота образца была прокоптролирована путем полуколичественного спектрального анализа. При нагревании образцов до 1600° С не отмечалось изменений формы или прозрачности образца. Чтобы уменьшить отклонение визируемой (яркостной) температуры от действительной, применялась показанная на рис. 2 форма образца. Стерженьки *1* размещались в платиновой ампуле *2* с крышкой *3* (крышка имеет отверстие диаметром 2 мм) так, чтобы получить внутри нее полость, играющую роль черного тела. На маленький стерженек, служивший дном полости, имевшей форму усеченного конуса, помещалась пластинка из мелко гофрированной платиновой фольги *4* *. Размеры ампулы следующие: диаметр нижнего основания 12 мм, верхнего 15 мм, высота 25 мм. Ампула в печи укреплялась так, чтобы было исключено диафрагмирование пучка лучей, идущего из полости в объектив пирометра.

Величина поправки на нечерноту излучения при 1400° С имела порядок 1,3° [4]. Чтобы свести к минимуму неопределенность, связанную с теплообменом образца с холодными частями печного пространства, вызывающим неоднородность температурного поля образца, соответствующим образом подбиралось соотношение мощностей секций основного нагревателя. Однородность поля печи вблизи образца контролировалась по яркостной температуре частей жаровой трубы.

---

* Путем визирования под несколько отличающимися друг от друга углами было установлено, что гофрировка платиновой пластинки удовлетворительно исключает влияние зеркальных отражений.

Наличие отверстия в крышке ампулы вызывает нарушение температурного поля образца. Ориентировочный подсчет по применяемым в аналогичных вопросах методам [5] дает в качестве оценки для перепада температур между гофрированной пластинкой и поверхностью образца, прилегающей к ампуле, величину порядка 0,6°. Введение этой поправки при вычислении среднеобъемной температуры образца производится в предположении линейного распределения температуры. Суммарная величина поправки для вычисления среднеобъемной температуры по показаниям пирометра имела величину (при 1400° С) порядка 1,5°. В силу ранее сказанного, а также ввиду возможных неточностей в значениях коэффициента отражения и геометрических параметров, неопределенность поправки была оценена в 50% ее величины.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ КОРУНДА

Время выдержки образца в печи при установившемся режиме, необходимое для стабилизации распределения температуры в образце, оказалось имеющим величину порядка 20 мин.

Сбрасывание образца в калориметр осуществлялось путем переплавления перемычки *5* (рис. 2) электрическим током. Заслонки печи открывались на промежуток времени, меньший 10 сек.*.

Для устранения погрешности, вызываемой теплопотерями образца, во время падения из печи в калориметр, производились опыты с пустой ампулой. При расчетах в качестве теплосодержания ампулы принимали экспериментально определенные количества тепла, воспринятые калориметром при сбрасывании пустой ампулы, нагретой в тех же условиях до соответствующей температуры. Определенная таким способом величина «видимого теплосодержания» ампулы связана не только с теплоемкостью материала ампулы, величиной теплопотерь во время падения, но и рядом других факторов. Из них необходимо отметить следующие: а) тепло, переданное ампуле при переплавлении перемычки, б) тепло, переданное калориметру излучением печи при открытых заслонках, и в) потери тепла ампулой, вызванные токами воздуха при падении ампулы в канал калориметра, пока крышка калориметра не закрыта. Очевидно, что влияние этих факторов более или менее одинаково и при опытах с пустой ампулой и с ампулой, содержащей образец. Этого нельзя утверждать относительно величины теплопотерь во время падения ампулы. В частности, при высоких температурах из-за большой вязкости воздуха в печи может иметь место различие в величине времени падения. С другой стороны, если скорости падения пустой ампулы и ампулы с образцом одинаковы, то теплопотери ампулы с образцом должны быть соответственно больше, чем у пустой ампулы, потому, что температура поверхности пустой ампулы сильнее изменяется. Поскольку теплоемкость чистой платины известна, представлялось возможным оценить величину теплопотерь. Именно, величина теплопотерь пустой ампулы с известным приближением может быть найдена как разность между вычисленным по основании табличных данных для платины теплосодержанием материала ампулы и непосредственно измеренным количеством тепла, приносимого пустой ампулой в калориметр. Это сопоставление дало следующие результаты.

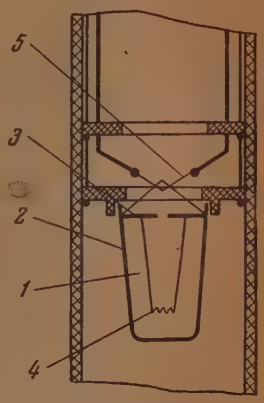


Рис. 2. Крепление образца в печи

Полученные таким образом оценки указывают, что влияние теплопотерь невелико (теплосодержание образца порядка 4000 кал). С другой стороны, нет оснований считать, что различие в скоростях падения пустой ампулы и ампулы с образцом может быть сколько-нибудь значительным. Поэтому не было предпринято каких-либо специальных мер для того, чтобы гарантировать строгое равенство скоростей падения.

* За этот промежуток времени в калориметр передается излучением при температуре печи 1500° С не более 1,5 кал (расстояние от нижнего конца печи до верхнего основания калориметра 400 мм, внутренний диаметр печного пространства 28 мм, диаметр выводной трубы кожуха калориметра 28 мм). Принимая во внимание, что теплосодержание образца имело порядок 4000 кал, можно заключить, что указанная величина меньше погрешности воспроизведения температурной шкалы [4]. Практически влияние излучения исключается опытами с пустой ампулой.

Таблица 1

t, °C	Теплопотери в калориях	t, °C	Теплопотери в калориях
1100	1,8	1300	5,8
1150	2,5	1350	9,0
1200	3,5	1400	11,2
1250	5,0	1450	13,4

Примечание. Размер и форма ампулы указаны ранее. Расстояние от места крепления ампулы в печи до верхнего основания калориметра равно 70 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было произведено 12 измерений с образцом и 9 измерений с пустой ампулой. На основании результатов измерений была составлена табл. 2. В табл. 2 принято:

а) 1 кал — 4,1816 дж, б) теплосодержание корунда в интервалах от 0° С до конечной температуры калориметра бралось по данным Джиннингса и Фурукава [1].

Таблица 2

Удельное теплосодержание корунда

t, °C	H_0^t $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$	t, °C	H_0^t $\frac{\text{кал}}{\text{г}}$
1100	297,89	1260	348,58
1120	304,81	1280	354,68
1140	311,45	1300	360,90
1160	317,96	1320	367,29
1180	324,25	1340	373,92
1200	330,42	1360	380,86
1220	336,50	1380	388,17
1240	342,54	1400	395,99

Среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек от интерполяционной кривой равно $\pm$ 0,12%. Если учесть еще точность градуировки калориметра и погрешность передачи температурной шкалы, а также погрешности, связанные с введением перечисленных выше поправок, то можно считать, что данные, приводимые в табл. 2, не содержат погрешности больше $\pm$ 0,5%.

Для контроля правильности примененной методики определения температуры образца были произведены измерения теплоемкости другого образца α-модификации окиси алюминия (сорт — «бесцветный сапфир») при температуре 1400° С. Образец был выточен в форме усеченного конуса, точно подогнанного по размерам ампулы. Черным телом служила полость, образованная ближайшими к ампуле диафрагмами. Результаты этих измерений в пределах вышеуказанных величин случайных погрешностей совпали с результатами, приведенными в табл. 2.

Для проверки градуировки калориметра при температуре 700° С было произведено измерение теплоемкости для образца, также составленного из стерженьков. Образец нагревался в высокотемпературном

термостате — печи с никелевыми блоками. Температура печи измерялась платинородий-платиновой термопарой. Результаты этого определения совпали в пределах 0,1% с данными, приведенными в [1].

На рис. 3 приведены найденные различными авторами значения средних теплоемкостей. Наибольшего доверия заслуживают данные Гронова и Швитте [6]. Эти авторы достаточно тщательно отнеслись к идентификации образца и к методике измерения. Их результаты при температурах ниже 900° С подтверждались измерениями, выполненными на современном уровне техники измерений*.

Если учесть различие температурных шкал 1927 г. и 1948 г., а также отличие примененной Гроновым и Швитте единицы измерения количества тепла от 20°— калории, то полученные в настоящей работе значения удельного теплосодержания или средней удельной теплоемкости

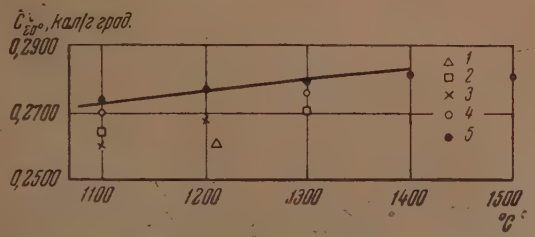


Рис. 3. Сравнение значений средних теплоемкостей со значениями, полученными другими исследователями (1 кал = 4,1816 дж, температурная шкала 1948 г.). Данные: *1* — Ляшенко, *2* — Уилкса, *3* — Ёссера и др., *4* — Гронова и Швитте, *5* — Шомата и Нейлора; кривая построена на основе табл. 2

отличаются от данных указанных авторов на величину порядка 0,63% при 1100° и 0,77% при 1300° С. Эти расхождения превосходят величину предельной погрешности наших измерений** и могут быть связаны с погрешностями градуировки термопары, примененной Гроновым и Швитте, тем более что градуировка термопары при температурах выше 1100° С, вероятно, осуществлялась экстраполяцией. В этих опытах могли иметь место и значительные погрешности, связанные с теплопотерями при падении.

Относительно результатов остальных авторов следует отметить, что в работах [7—9] имели место промахи в измерениях температуры образца, а сами образцы недостаточно идентифицированы.

Что касается результатов Шомата и Нейлора [10], то расхождение между их данными и приводимыми в этой статье порядка 0,1—0,5% в интервале 1100—1300° и порядка 1% вблизи 1400° С.

(Впрочем, эти авторы применяют единую интерполяционную формулу для слишком широкого интервала температур, поэтому она не особенно хорошо передает их экспериментальные данные.)

Такие расхождения лежат в пределах, соответствующих гарантируемым точностям данных.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность проф. П. Г. Стрелкову за предложенную тему и проявленный интерес к работе.

---

* Указанная величина расхождений относится к удельным теплосодержаниям или средним теплоемкостям. Как известно, значения истинных теплоемкостей, находимые по интерполяционным кривым для теплосодержания или средней теплоемкости, такой точностью могут не обладать.

** В [6] нет указаний на степень достоверности приводимых данных.

ВЫВОДЫ

1. Построена и исследована калориметрическая установка для измерения удельного теплосодержания твердых веществ при высоких температурах.

2. Получены величины удельного теплосодержания корунда в интервале температур от 1100 до 1400° С на основании оптического метода измерения температуры образца.

Филиал Всесоюзного института метрологии им. Д. И. Менделеева
Свердловск

Поступила
28.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Ginningsa. G. T. Furukawa, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 522, 1953.
2. М. М. Попов и др., Журн. общ. химии, 10, 2017, 1940.
3. N. S. Osborne, H. F. Stimson a. D. C. Ginnings, Journ. Research N. B. S., 18, 389, 1937.
4. А. Н. Гордов, Труды ВНИИМ, 9, 69, 1950.
5. Г. Рибо, Оптическая пирометрия, ГТТИ, 1934.
6. H. E. Gronow u. H. E. Schwiete, Zs. anorg. allgem. Chem., 216, 186, 1933.
7. В. С. Ляшенко, Металлург, № 11, 85, 1935.
8. G. B. Wilkes, Journ. Amer. Ceram. Soc., 15, 72, 1932.
9. H. Esser, R. Averdick u. W. Grass, Arch. Eisenhüttenw. 6, 289, 1933.
10. C. H. Shomate a. B. F. Naylor, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 72, 1945.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В ЖИДКОСТЯХ СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ

Л. А. Николаев и С. И. Папко

Струйный метод исследования газовых реакций с отбором проб вдоль струи газа хорошо известен. Однако возможности этого метода в применении к реакциям в жидкостях явно недооцениваются. В то же время отбор проб в различных местах потока жидкости, в которой совершается реакция, позволяет легко исследовать кинетику даже очень быстрых реакций.

Действительно, смешав растворы двух реагирующих веществ в небольшом объеме и предоставив смеси протекать по трубке, мы получим в сечениях S_1, S_2, S_3, отделенных от места смешения (сечение S_0) известными расстояниями, такие состояния системы, которые будут отвечать различным промежуткам времени от начала реакции (рис. 1). Зная объемы V_1, V_2, V_3, заключенные между сечениями S_1 и S_0 и S_2 и S_0, найдем, что промежутки времени, в течение которых молекулы жидкости, находившиеся в сечении S_0, достигнут S_1, S_2, ..., будут соответственно равны

$$t_1 = \frac{V_1}{W}, \; t_2 = \frac{V_2}{W}, \; t_3 = \frac{V_3}{W},$$

где W — объем жидкости, протекающей через трубку в 1 сек.

Очевидно, имеются два способа наблюдения за ходом реакции вдоль трубки.

Во-первых, если реакция может быть остановлена (фиксирована) при помощи какого-либо реактива, следует применить трубки различной длины и известного объема. Реагирующие вещества попадают сначала в смеситель, затем в трубку и, наконец, в фиксирующий раствор. Анализ этого раствора и дает представление об изменениях, совершившихся в реагирующей системе за время ее пребывания в трубке.

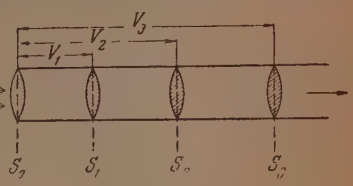


Рис. 1

Во-вторых, можно следить за изменением вдоль трубки какого-либо свойства системы. Это свойство, конечно, должно достаточно точно отражать кинетику процесса. Так, например, вдоль трубки легко производить колориметрические, нефелометрические и даже спектрофотометрические измерения. В этом случае нет надобности в сменных трубках, достаточно иметь только одну, причем варьирование концентраций реагирующих веществ достигается просто изменением количества растворов, поступающих в смеситель.

Увеличивая скорость движения жидкости, можно практически измерять скорости реакций за промежутки времени от 10^{-3} до 10—20 сек. Выбор конструкции смесителя требует внимания. Смеситель должен обеспечивать получение турбулентного потока, в котором обе жидкости достаточно полно перемешиваются в сравнительно малой (по объему и длине) зоне. После ряда опытов мы пришли к выводу, что этим требованиям удовлетворяет смеситель, состоящий из двух оттянутых стеклянных трубок, дающих струи, смешивающиеся в небольшой воронке под углом 30—35°.

Второй важный вопрос — это регулирование расхода обеих жидкостей. Для правильной оценки скорости потока в каждой струе мы присоединили к наконечникам выводящих трубок манометры, показывающие напор, под которым выливается жидкость.

Известные установки [1, 2, 3, 4,5] для изучения струйным методом кинетики химических реакций, протекающих с большими скоростями, страдают недостатками, главнейшими из которых являются: а) неодинаковые условия протекания жидкостей до смешения; б) отсутствие возможности изменять концентрации реагирующих ра-

створов во время одного и того же опыта, что замедляет темпы исследования; в) изменение скоростей движения растворов во времени, вследствие изменения давления газа, выдавливающего жидкости из склянок. Эти недостатки и желание расширить возможности применения струйного метода заставили нас заняться разработкой установки, свободной от указанных выше недочетов.

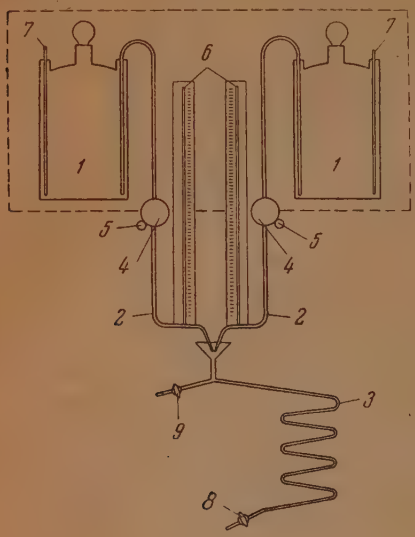


Рис. 2

Сконструированный нами прибор состоит (рис. 2) из двух склянок Вульфа *1* емкостью 5 л каждая. Эти склянки заполняются растворами тех веществ, кинетику взаимодействия которых предполагается изучать. Растворы из склянок *1* сифонируются по трубкам *2* в реакционную трубку *3*. Количество растворов, протекающих по трубкам *2*, регулируется при помощи кранов *4*. Для облегчения манипуляции краны снабжены верньерами *5* с замедлением 1 : 5. Указателями расхода растворов, вытекающих из сифонов, являются манометрические трубочки *6*, градуированные непосредственно в граммах жидкости, вытекающей из сифонов *2*, в минуту. Равномерность истечения растворов из склянок *1* обеспечивается тем, что они при помощи трубок *7* превращены в сосуды Мариотта. Время протекания смеси растворов через реакционную трубку *3* и является временем взаимодействия растворенных веществ. Кран *8* позволяет в широких пределах изменять скорость протекания смеси растворов по реакционной трубке, а следовательно, и время взаимодействия реагирующих веществ. При помощи крана *9* жидкость в реакционной трубке поддерживается на постоянном уровне. Склянки Вульфа помещены в водяной термостат (показанный пунктиром). Температура в термостате поддерживается при помощи электрического нагревателя (две угольные пластинки 20 × 120 мм) и электронного реле.

Работа с установкой по первому методу сводится к следующему: поворотом кранов *4* устанавливают желательное соотношение объемов растворов, вытекающих из склянок. Регулируя краны *8* и *9*, добиваются постоянного уровня в реакционной трубке, а также необходимого времени взаимодействия растворов. Вытекающую из реакционной трубки жидкость фиксируют и подвергают анализу. Количество вытекающей жидкости определяется взвешиванием на технических весах или измерением объема.

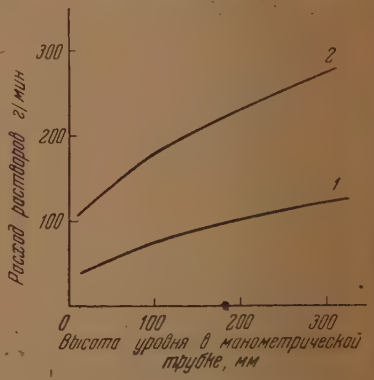


Рис. 3. Градуировочные кривые. *1* — правый кран; *2* — левый кран

На графике рис. 3 нанесены типичные градуировочные кривые кранов прибора, показывающие зависимость количества жидкости, вытекающей из трубки в смеситель, от гидростатического давления. Таким образом поворотом кранов *4* можно в широких пределах изменять соотношение концентраций реагирующих веществ и, следовательно, выяснить зависимость скорости исследуемой реакции от концентрации; манипуляция кранами *8* и *9* дает возможность уменьшать или увеличивать время взаимодействия реагирующих веществ.

Табл. 1 и 2 дают представление о степени точности, достигаемой при пользовании кранами. Проверка была произведена по воде и по раствору перманганата, помещенному в один из сосудов.

Работа по второму методу требует соответствующих приспособлений для измерения какого-либо свойства вдоль трубки.

Описанная установка с небольшими изменениями может быть использована как титровальный прибор. Например, такие общеизвестные реакции, как взаимодействие тиосульфата с кислотой, демонстрируемые при помощи подобной установки, приобретают особую наглядность, так как зону, в которой начинается выпадение осадка серы, можно перемещать поворотом крана *4* вдоль реакционной трубки. Очень эффектна демонстрация взаимодействия окрашенных веществ, например кислого раствора перманганата с перекисью водорода. Вдоль трубки длиной около 1,5 м мож-

Таблица 1

Правый кран					Левый кран				
Уровень в манометрич. трубке, мм	Время, сек.	Теорет. расход, г	Наблюд. расход, г	Расхождение, %	Уровень в манометрич. трубке, мм	Время, сек.	Теорет. расход, г	Наблюд. расход, г	Расхождение, %
33	60	50	50,24	+0,48	13	60	110	109,59	—0,37
55	60	60	59,41	—0,99	46	60	140	140,59	+0,35
83	60	70	69,52	—0,69	88	60	170	170,21	+0,12
118	60	80	80,80	+1%	138	60	200	199,52	—0,24
155	60	90	90,96	+1,07	198	60	230	230,86	+0,37
193	60	100	100,30	+0,3	242	60	250	249,83	—0,07
239	60	110	110,27	+0,25	291	60	270	270,44	+0,16
287	60	120	120,35	+0,29					

Таблица 2

Левый кран	Правый кран	Объем $Na_2S_2O_3$, израсход. на титров. мл	Теоретич. объем. $Na_2S_2O_3$ мл	Расхождение мл
расход раствора KMnO г/мин.	расход воды г/мин.			
120	50	13,48	13,70	+0,22
150	50	14,40	14,55	+0,15
180	50	15,10	15,20	+0,1
210	50	15,80	15,70	—0,1
240	50	16,30	16,10	—0,2
270	50	16,50	16,40	—0,1
120	90	9,30	9,40	+0,1
150	90	9,45	10,25	+0,8
180	90	10,90	10,90	0
210	90	11,20	11,50	+0,3
240	90	11,70	11,90	+0,2
270	90	11,90	12,30	+0,4
120	110	7,75	7,77	+0,02
150	110	8,61	8,60	—0,01
180	110	9,30	9,25	—0,05
210	110	9,86	9,78	—0,08

но наблюдать постепенное изменение окраски смеси до ее полного обесцвечивания.

Прибор очень удобен для исследований в области каталитической кинетики. Он позволяет, например, изучать промежуточные продукты в гомогенном катализе на самых ранних стадиях их образования. Вероятно, целесообразно использование прибора и при исследованиях, связанных с изменениями окраски органических красителей, например индикаторов, при изучении кинетики тушения люминесценции в растворах и т. п. Разумеется, прибор не может дать однозначного решения кинетических задач в тех случаях, когда речь идет о цепных процессах, в которых существенную роль играют процессы, развивающиеся на стенках.

Институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. Сталина
Москва

Поступила
22.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hartrige, E. M. Roughton, Proc. Roy Soc., (A), **104**, 376, 1923, **102**, 577, 1923.
2. R. N. Saal, Rec. Trav. chim., **47**, 264, 1928.
3. L. E. Dodd, Journ. of Phys. Chem., **31**, 1761, 1928.
4. H. Schmid. Z. phys. Chem., **141**, 41, 1929.
5. F. W. Roughton Proc. Roy. Soc., (A) **126**, 439, 470, 1930.

ДИСКУССИЯ

О НЕКОТОРЫХ НЕТОЧНОСТЯХ ТЕОРИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

В. А. Пальм

Теория абсолютных скоростей реакций приобрела у нас широкую известность, вызывая законный интерес химиков различных специальностей. Возможность вычислить константу скорости химической реакции, исходя из минимального количества экспериментальных данных, весьма заманчива. Всякая попытка разработки методов такого расчета заслуживает поэтому внимательного изучения.

Однако, к сожалению, в современном виде теория абсолютных скоростей реакций содержит в самих своих исходных положениях некоторые противоречия. Эти противоречия приводят к тому, что уравнение для константы скорости химической реакции, которое выводится в теории абсолютных скоростей реакций, нужно, принципиально говоря, признать неверным.

Ниже приводится критика некоторых из основ указанной теории и попытка их пересмотра.

О ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ИСХОДНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ ТЕОРИИ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ

Основы теории абсолютных скоростей реакций наиболее полно изложены в книге Глестона, Лейдлера и Эйринга [1]. В большинстве других источников [2], [3] мы не встречаем принципиально новых положений.

Основные положения теории абсолютных скоростей сводятся вкратце к следующему:

1. Все процессы, в которых участвуют атомы и молекулы и которые требуют энергии активации, протекают через промежуточное, активированное состояние или состояние активированного комплекса.

2. Активированному состоянию отвечает приблизительно плоская вершина энергетического барьера на пути реакции*.

3. Концентрация активированных комплексов всегда является равновесной по отношению к исходным веществам.

4. Степень свободы разложения, наличие которой — необходимый признак активированного состояния, может быть отождествлена со степенью свободы одномерного поступательного движения по пути реакции на плоском (изопотенциальном) участке вершины энергетического барьера.

5. Все активированные комплексы движутся в положительном направлении, т. е. разлагаются в конечные продукты реакции.

6. Скорости движения активированных комплексов по пути реакции на вершине энергетического барьера подчиняются закону распределения Максвелла.

Исходя из этого набора постулатов, выводится основное уравнение теории абсолютных скоростей

$$k = \frac{kT}{h}\frac{F_{\neq}}{F_1F_2}.$$

Затем вводится еще дополнительное допущение, противоречащее постулату 5:

7. Не все активированные комплексы, находящиеся на вершине энергетического барьера, разлагаются в конечные продукты реакции, а часть из них превращается обратно в исходные вещества.

Доля активированных комплексов, превращающаяся в конечные продукты реакции, называется трансмиссионным коэффициентом $\varkappa$, и выражение (1) приводится в согласие с постулатом 7 путем умножения правой части на $\varkappa$:

$$k = \varkappa\frac{kT}{h}\frac{F_{\neq}}{F_1F_2}. \quad (1)$$

* Относительно пути реакции см. в [1], стр. 107 и сл.

Выражение (1) — окончательная формула для константы скорости химической реакции, принятая в теории абсолютных скоростей.

Это выражение, однако, не может считаться законным. Механическое соединение в одной теории противоречащих друг другу постулатов 5 и 7 ничем не оправдано. Также постулаты 3 и 5 находятся в явном противоречии друг с другом и не могут одновременно служить основой единой теории. Постулат 3 сам по себе заведомо неверен, что может быть доказано следующим простым рассуждением.

Положим, что мы имеем дело с обратимой реакцией в начальный момент времени, когда концентрация конечных продуктов реакции близка к нулю. Согласно постулату 3 мы имеем в этом случае равновесную по отношению к исходным веществам концентрацию активированных комплексов. Добавим теперь такое количество конечных продуктов реакции, что система придет в состояние полного статистического равновесия. Тогда концентрация активированных комплексов должна увеличиться вследствие образования их из конечных продуктов реакции*, так как начинает идти обратная реакция. В то же время она должна оставаться равновесной относительно исходных продуктов реакции, концентрация которых не изменилась. Таким образом мы придем к выводу, что должны иметь место два отличных друг от друга значения равновесной концентрации активированных комплексов при неизменных концентрациях исходных продуктов реакции, что противоречит основам термодинамики.

Постулат 6 противоречит постулату 5, так как согласно первому оба направления движения активированных комплексов по пути реакции равновероятны, согласно второму — одно из этих направлений исключается.

Очевидно, сознание шаткости постулата о равновесной концентрации активированных комплексов побудило к попыткам вывести выражение (1) другим путем. Один из таких выводов, который, по утверждению авторов, не основывается на предположении о существовании равновесия между активированными комплексами и исходными веществами, приведен в «Квантовой химии» Эйринга [2] стр. 411—412.

Под активированным комплексом там, так же как и в [1], понимается вершина потенциального барьера на пути реакции. Утверждение же, что этот способ вывода не предполагает указанного равновесия, вводит читателя в заблуждение.

Действительно, в выражение (16.16) на стр. 411 входит множитель

$$\sum_n \omega_n e^{-E_n/kT}. \qquad (2)$$

В начале вывода этот множитель интерпретируется, как сумма состояний для «первоначальной конфигурации» системы, за исключением степени свободы движения по пути реакции. Предполагается, что в этой исходной конфигурации распределение энергии между различными степенями свободы является равновесным по отношению к исходным веществам. Весь вывод построен на предположении, что состояния, обозначенные индексом n, суть равновесные с исходными веществами.

Однако в конечном выражении множитель (2) подразумевается уже как сумма состояний активированного комплекса. Если состояния n действительно относятся к первоначальной конфигурации, то тогда они не могут рассматриваться как состояния активированного комплекса. Если же состояния n относятся к активированному состоянию, то тем самым опять-таки допускается предположение о равновесной с исходными веществами концентрации активированных комплексов. Следовательно, и разбираемый способ вывода не может служить доказательством законности формулы (1).

Исходя из вышеизложенного, не лишена смысла попытка либо вывести эту формулу строгим путем, либо найти для константы скорости химической реакции новое выражение, пользуясь понятием об активированном комплексе.

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ АКТИВИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

В первую очередь, необходимо установить, что в теории абсолютных скоростей реакций имеется ценного и может быть положено в основу дальнейших выводов.

Мы считаем, что могут быть признаны законными следующие положения теории абсолютных скоростей: понятие об активированном состоянии**, метод поверхностей потенциальной энергии и вытекающее отсюда понятие о пути реакций и, наконец, использование сумм состояний в целях вычисления концентрации активированных комплексов. Эти положения будут нами использованы при дальнейших выводах ***.

---

* В теории абсолютных скоростей активированные комплексы, образовавшиеся из исходных и конечных продуктов реакции, считаются тождественными.

** При этом нужно помнить, что идея о существовании промежуточного комплекса появилась до теории абсолютных скоростей. Г. Эйрингу принадлежит лишь заслуга первой попытки построения количественной теории скоростей реакции, исходя из этого понятия.

*** Настоящая статья касается лишь статистической части теории переходного состояния. Вопрос о вычислении данных, необходимых для построения поверхностей потенциальной энергии, здесь обсуждаться не будет.

Принимая само понятие об активированном состоянии, мы, однако, оставим пока открытым вопрос о природе этого состояния, т. е. определение активированного состояния.

Для решения этой проблемы целесообразно рассмотреть частный случай реакций присоединения и обратных им реакций мономолекулярного термического распада.

Если в результате элементарного акта реакции возникает новая валентная связь, то, согласно общепринятым воззрениям, в первый момент образуется так называемая «горячая» молекула, имеющая на долю валентных колебаний вдоль образовавшейся связи энергию, бо́льшую, чем это необходимо для диссоциации. Такая «горячая» молекула либо распадается обратно в исходные компоненты, либо каким-то образом дезактивируется, образуя конечный продукт реакции. Реакции мономолекулярного термического распада должны протекать в обратном порядке через те же «горячие» молекулы. «Горячие» молекулы — образования совершенно реальные и определенные как во времени, так и в пространстве. Поэтому естественно именно такие «горячие» молекулы и считать активированными комплексами для указанных типов реакции.

Обобщая приведенные соображения на все типы реакции, мы получим следующее определение активированного комплекса:

Активированные комплексы,— это такие частицы, в которых на долю одной или нескольких внутренних степеней свободы приходится энергия, бо́льшая, чем это необходимо для диссоциации данной частицы. Вследствие этого активированные комплексы обладают специфическим для них свойством распадаться на менее сложные частицы, либо стабилизоваться путем дезактивации сверхвозбужденных степеней свободы.

Ниже это определение будет применяться в более суженном смысле, так как будут учитываться не все внутренние степени свободы, а лишь нормальные валентные колебания.

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ И ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ

Константу скорости реакции возможно выразить через константу равновесия активированных комплексов с исходными веществами, не прибегая ни к каким дополнительным постулатам, кроме предположения о существовании активированного состояния.

Обратимая реакция, протекающая с промежуточным образованием активированных комплексов, может быть представлена схемой:

где A_1, A_2, ...— исходные вещества; M_1 M_2...— конечные продукты реакции; $C'_{\neq}$ — активированные комплексы, образовавшиеся из исходных веществ; $C''_{\neq}$ —активированные комплексы, образовавшиеся из конечных продуктов реакций; v_1 и v_2 — скорости прямой и обратной реакции.

Положим, для общности, что $C'_{\neq}$ и $C''_{\neq}$, обладая тождественными наборами энергетических уровней, могут в то же время иметь разные средние продолжительности жизни и разные вероятности превращения в обоих направлениях. Обозначим среднюю продолжительность жизни комплексов $C'_{\neq}$ через τ_1, а вероятность их превращения в вещества M_1, M_2, ... через $\varkappa_1$. Среднюю продолжительность жизни комплексов $C''_{\neq}$ обозначим через τ_2, вероятность их превращения в вещества A_1, A_2, ... через $\varkappa_2$. $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — суть трансмиссионные коэффициенты для прямой и обратной реакции, если придерживаться терминологии, принятой в теории абсолютных скоростей.

В условиях полного статического равновесия выполняется следующее равенство:

$$v_1 = v_2. \tag{4}$$

Нетрудно заметить, что

$$v_1 = \frac{\varkappa_1}{\tau_1}[C'_{\neq}] \text{ и } v_2 = \frac{\varkappa_2}{\tau_2}[C''_{\neq}]. \tag{5}$$

Из (4) и (5) находим, что

$$[C''_{\neq}] = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\frac{\tau_2}{\tau_1}[C'_{\neq}],$$

или

$$[C'_{\neq}] = \frac{\varkappa_2\tau_1}{\varkappa_1\tau_2 + \varkappa_2\tau_1}[C_{\neq}], \tag{6}$$

$$[C''_{\neq}] = \frac{\varkappa_1\tau_2}{\varkappa_1\tau_2 + \varkappa_2\tau_1} C_{\neq}], \tag{7}$$

где $[C_{\neq}] = [C'_{\neq}] + [C''_{\neq}]$ — равновесная концентрация активированных комплексов.

Соотношения (6) и (7) выполняются точно лишь при условии полного статистического равновесия. Можно, однако, доказать совершенно строго, что они выполняются отдельно для прямой и обратной реакции и за весь период до достижения равновесия с тем большей точностью, чем больше величина свободной энергии активации*.

Чтобы значение $[C'_{\neq}]$ через такой промежуток времени после начала реакций, за который прореагировало не более 0,1% i-го исходного вещества, отличалось бы от значения, данного выражением (6), не более чем на 0,1%, свободная энергия активации должна удовлетворять условию:

$$\Delta\Phi_a \geqslant RT \ln\left\{6900 \frac{\varkappa_2\tau_1}{\varkappa_1\tau_2 + \varkappa_2\tau_1} \frac{[A_1][A_2]\ldots}{[A_i]}\right\}.$$

Принимая, что $\frac{\varkappa_2\tau_1}{\varkappa_1\tau_2 + \varkappa_2\tau_1} \frac{[A_1][A_2]\ldots}{[A_i]} \approx 1$, получим для температуры 300° К: $\Delta\Phi_a \geqslant 5300$ кал/моль.

Следовательно, на практике почти всегда можно считать, что соотношения (6) и (7) выполняются и до достижения состояния равновесия, в течение всего хода реакции.

Для скорости прямой реакции получим тогда выражение

$$v_1 = \frac{\varkappa_1\varkappa_2}{\varkappa_1\tau_2 + \varkappa_2\tau_1}[C_{\neq}],$$

или, подставляя вместо $[C_{\neq}]$ выражение $K_{\neq}[A_1][A_2]\ldots$, где $K_{\neq}$ — константа равновесия активированных комплексов с исходными веществами, получим для константы скорости выражение

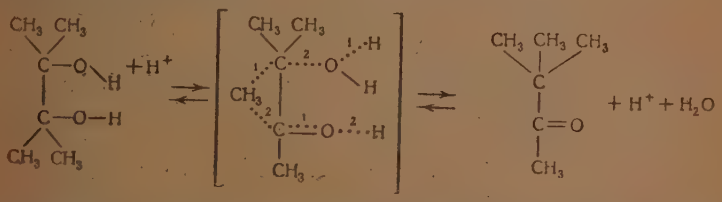
$$k = \frac{\varkappa_1\varkappa_2}{\varkappa_1\tau_2 + \varkappa_2\tau_1} K_{\neq}. \tag{8}$$

Аналогичное выражение получается и для константы скорости обратной реакции. Если $\varkappa_1 = \varkappa_2 = 1$ и $\tau_1 = \tau_2 = \tau$, получим

$$k = \frac{1}{2}\frac{1}{\tau} K_{\neq}. \tag{9}$$

Выше был разобран частный случай реакции, в которой активированные комплексы в прямой и обратной реакциях являются статистически равноценными частицами. Другими словами, как в тех, так и в других избыток энергии приходится на одно и то же нормальное колебание.

В принципе возможны реакции, в которых активированные комплексы, распадающиеся в исходные и конечные продукты реакции, имеют избыток энергии на разных степенях свободы, т. е. распад происходит вследствие разных нормальных валентных колебаний. Возможно, что к такому типу реакции относится, например, пинаколиновая перегруппировка:



Активированный комплекс (в квадратных скобках) при разрыве связей, обозначенных индексом 1, дает исходный пинакон, при разрыве связей с индексом 2 — пинаколин.

---

* Под $[C_{\neq}]$ в этом случае понимается равновесная по отношению к исходным веществам концентрация активированных комплексов.

Такое явление может быть изображено схемой:

$$\begin{tikzcd} & C'_{\ddagger} \arrow[r, shift left] & C''_{\ddagger} \arrow[l, shift left] \arrow[dr] & \\ A_1 + A_2 \arrow[ur, shift left] \arrow[dr, shift left] & & & M_1 + M_2 \\ & C'_{\ddagger} \arrow[r, shift left] & C''_{\ddagger} \arrow[l, shift left] \arrow[ur, shift left] & \end{tikzcd} \qquad (10)$$

Исходя из представлений, совершенно аналогичных изложенным выше, мы получим в данном случае для константы скорости прямой реакции выражение

$$k = \frac{\varkappa_1 (1 - \varkappa_1')(1 - \varkappa_2)}{(1 - \varkappa_1')\tau_1 + \varkappa_1 (1 - \varkappa_2)\tau_1'} K_{\neq}, \qquad (11)$$

где $\varkappa_1$ — вероятность превращения активированного комплекса $C'_{\neq}$, образовавшегося из исходных веществ (A_1, A_2), в комплекс $C''_{\neq}$; $\varkappa_2$ — вероятность превращения комплекса $C''_{\neq}$, образовавшегося из исходных веществ (переходом через состояние $C'_{\neq}$), обратно в комплексы $C'_{\neq}$; τ_1 — средняя продолжительность жизни комплексов $C'_{\neq}$, образовавшихся из исходных веществ; $\varkappa_1'$ и τ_1' — аналогичные величины для комплексов $C'_{\neq}$; образовавшихся из веществ M_1, M_2; $K_{\neq}$ — константа равновесия комплексов $C'_{\neq}$ с исходными веществами A_1, A_2.

Полагая, что $\varkappa_1' = \varkappa_1$ и $\tau_1' = \tau_1$, получим

$$k = \frac{\varkappa_1 (1 - \varkappa_1)(1 - \varkappa_2)}{1 - \varkappa_1 \varkappa_2} \frac{1}{\tau_1} K_{\neq}. \qquad (12)$$

Из условия равновесия возможно $\varkappa_2$ выразить через $\varkappa_1$

$$\varkappa_2 = \frac{\tau_2}{\tau_1} \frac{\varkappa_1}{K},$$

где K — константа равновесия комплексов $C''_{\neq}$ с комплексами $C'_{\neq}$.

СУММА СОСТОЯНИЙ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Чтобы выразить $K_{\neq}$ из выражений (8) и (11) через суммы состояний, нужно вычислить сумму состояний активированного комплекса. Принципиальное значение при этом имеет множитель суммы состояний для степени свободы движения активированного комплекса по пути реакции. При этом возможны два отличных друг от друга случая. В случае реакций присоединения или мономолекулярного термического распада, а также в случае возникновения комплексов типа $C'_{\neq}$ на схеме (10) мы имеем путь реакции, изображенный на рис. 1. Активированный комплекс может распадаться лишь в сторону увеличения координаты реакции x, либо происходит дезактивация, т. е. энергия ε становится меньше высоты потенциального барьера U_0. Такой путь реакции может быть назван открытым с одной стороны.

На рис. 2 изображен путь реакции, открытый с двух сторон. Это — случай реакций обмена, протекающих по схеме (3). В общем случае U_1 и U_2 отличны от нуля. В частном случае, когда $U_1 = U_2 = 0$, мы получим энергетический барьер реакции без потенциальной ямы на вершине.

Вычислим теперь сумму состояний для колебательной степени свободы, изображенной на рис. 1, при условии, что энергия $\varepsilon \geqslant U_0$. Энергия в этом случае не квантуется, поэтому сумма состояний имеет вид*:

$$f_{\neq} = \frac{1}{h} \iint e^{-H(x, p)/kT} dx dp, \qquad (13)$$

где $H(x, p)$ — гамильтониан системы. При условии гармоничности колебаний $H(x, p)$ имеет вид

$$H(x, p) = \varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{Kx^2}{2} \geqslant U_0. \qquad (14)$$

* См. [3], стр. 435, выражение (57.8).

Это накладывает следующие ограничения на область изменения импульса p:

$$|p| \geqslant \left|\sqrt{2mU_0 - Kmx^2}\right|, \text{ если } -l \leqslant x \leqslant +l,$$

и

$$-\infty < p < +\infty, \text{ если } x < -l.$$

Поскольку нас интересует участок координаты реакции, отвечающий активированному состоянию, то область изменения x ограничена следующим образом:

$$-\infty < x \leqslant +l.$$

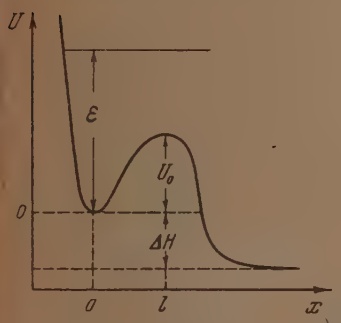


Рис. 1. x—координата реакции, U — потенциальная энергия

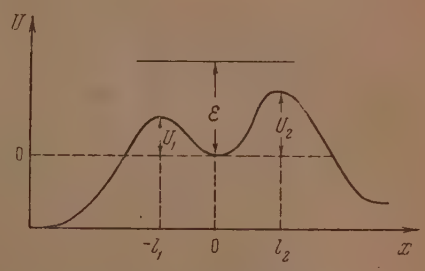


Рис. 2. x — координата реакции, U — потенциальная энергия

Произведя интегрирование выражения (13), учитывая при этом области изменения p и x, получим

$$f_{+} = \frac{1}{2}\frac{kT}{h\nu}\left\{1 + \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT}}\right] - \frac{4}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\sqrt{U_0/kT}} \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT} - z^2}\right] e^{-z^2} dz\right\}, \qquad (15)$$

где

$$\Phi[\alpha] = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\alpha} e^{-x^2} dx,$$

ν — частота «колебаний», отвечающая параболической форме потенциальной кривой

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{m}}.$$

Произведя аналогичные вычисления для открытого с двух сторон пути реакции, учитывая при этом, что активированный комплекс определен на участке $-l_1 \leqslant x + l_2$, и полагая для простоты, что $U_1 = U_2 = U_0$, получим

$$f_{+} = \frac{kT}{h\nu}\left\{\Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT}}\right] - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\sqrt{U_0/kT}} \Phi\left[\sqrt{\frac{U_0}{kT} - z^2}\right] e^{-z^2} dz\right\}. \qquad (16)$$

При условии, что $U_0 \to 0$, выражение (15) обращается в

$$f_{+} = \frac{1}{2}\frac{kT}{h\nu}. \qquad (17)$$

Выражение (16) в этом случае обращается в нуль, однако, как мы увидим ниже, оно может быть использовано и тогда.

ТРАНСМИССИОННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И СРЕДНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ЖИЗНИ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Введем понятие о нулевой средней продолжительности жизни активированных комплексов τ_0. Для случая открытого с одной стороны пути реакции τ_0 равно времени, необходимого комплексу со средней энергией для преодоления отрезка пути

реакции от $x = l$ до крайнего отрицательного значения, и обратно. Путем несложных вычислений для τ_0 в этом случае получается значение

$$\tau_0 = \frac{1 + \frac{2}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{U_0}{U_0 + kT}}}{2\nu}. \tag{18}$$

В случае открытого с двух сторон пути реакций τ_0 равняется отрезку времени, необходимого активированному комплексу со средней энергией для преодоления участка координаты реакций от $x = -l_1$ до $x = +l_2$. При условии, что $U_1 = U_2 = U_0$, получим

$$\tau_0 = \frac{1}{\pi\nu} \arcsin \sqrt{\frac{U_0}{U_0 + kT}}. \tag{19}$$

В случае реакции присоединения, трансмиссионный коэффициент $\varkappa_1$ равен вероятности дезактивации сверх возбужденной колебательной степени свободы. Для обратной реакции в первом приближении положим, что $\varkappa_2 = 1 - \varkappa_1$. Средние продолжительности жизни в первом приближении могут быть приравнены τ_0 из (18): $\tau_1 = \tau_2 = \tau_0$. Подставляя эти значения в (8), выражая $K_{\neq}$ через суммы состояния, выделяя из суммы состояния активированного комплекса множитель, отвечающий степени свободы движения по пути реакции, и произведя сокращения, получим для константы скорости выражение:

$$k = \varkappa_1 (1 - \varkappa_1) \frac{f_{\neq}}{\tau_0} \frac{F_{\neq}}{F_1 F_2} e^{-\Delta H/RT}, \tag{20}$$

где ΔH — теплота реакций; $f_{\neq}$ дается выражением (15); $F_{\neq}$ — сумма состояний активированного комплекса за исключением множителя, отвечающего степени свободы движения по пути реакции; F_1 и F_2 — суммы состояний веществ A_1 и A_2.

Для случая открытого с двух сторон пути реакций мы считаем возможным приложить понятие коэффициентов отражения, введенных Гиршфельдером и Вигнером [4]. Вывод значения трансмиссионного коэффициента, данный этими авторами, на наш взгляд, несостоятелен, так как конечное выражение вычислено ими, как отношение числа систем, пришедших в условиях полного равновесия в активированное состояние непосредственно из исходного состояния и покидающих за единицу времени активированное состояние в сторону конечного состояния, к общему числу систем, покидающих за единицу времени активированное состояние в сторону конечного состояния. Трансмиссионный коэффициент в начале вывода определяется как отношение числа систем, пришедших в активированное состояние непосредственно из исходного состояния и покидающих активированное состояние в сторону конечного состояния, к общему числу систем, достигающих за это же время активированного состояния непосредственно из исходного состояния. В теории абсолютных скоростей такое определение трансмиссионного коэффициента общепринято. Трансмиссионные коэффициенты в приведенных нами выше выводах соответствуют этому определению.

Согласно этому определению, мы получим для трансмиссионных коэффициентов следующие выражения:

$$\varkappa_1 = \frac{1 - \rho_f}{1 - \rho_f \rho_i}; \quad \varkappa_2 = \frac{1 - \rho_i}{1 - \rho_f \rho_i}, \tag{21}$$

где ρ_f и ρ_i — вероятности отражения соответственно «справа налево» и «слева направо».

В случае, если ρ_f и ρ_i отличны от нуля, средняя продолжительность жизни активированных комплексов должна быть больше τ_0, даваемого выражением (19). Полагая приближенно, что средняя продолжительность жизни активированных комплексов, претерпевших до разложения n отражений, равна $(n + 1)\tau_0$, получим для средних продолжительностей жизни активированных комплексов следующие значения:

$$\tau_1 = \frac{1 + \rho_f}{1 - \rho_f \rho_i}, \quad \tau_2 = \frac{1 + \rho_i}{1 - \rho_f \rho_i}, \tag{22}$$

Подставляя эти значения τ_1 и τ_2, а также $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ из (21) в (8), выражая $K_{\neq}$ через суммы состояний, мы получим для константы скорости реакции обмена следующее выражение:

$$k = \frac{1}{2} \frac{(1 - \rho_f)(1 - \rho_i)}{1 - \rho_f \rho_i} \frac{f_{\neq}}{\tau_0} \frac{F_{\neq}}{F_1 F_2}. \tag{23}$$

Здесь $f_{\neq}$ дается выражением (16), τ_0 — выражением (19).

Нетрудно доказать, что

$$\lim_{U_0 \to 0} \frac{f_{\neq}}{\tau_0} = \frac{kT}{h}.$$

Следовательно, в случае отсутствия потенциальной ямы на вершине энергетического барьера реакции константа скорости реакции обмена имеет вид:

$$k = \frac{1}{2} \frac{(1-\rho_f)(1-\rho_i)}{1-\rho_f\rho_i} \frac{kT}{h} \frac{F_{\neq}}{F_1F_2}. \tag{24}$$

Если $\rho_i = \rho_f = 0$, то

$$k = \frac{1}{2} \frac{kT}{h} \frac{F_{\neq}}{F_1F_2}. \tag{25}$$

Выражение (12) для константы скорости реакции обмена, протекающих по схеме (10), может быть переписано так:

$$k = \frac{\varkappa_1(1-\varkappa_1)(1-\varkappa_2)}{1-\varkappa_1\varkappa_2} \frac{f_{\neq}}{\tau_0} \frac{F_{\neq}}{F_1F_2}. \tag{26}$$

Здесь значение $f_{\neq}$ дается выражением (15), τ_0 — выражением (18).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакции присоединения. В этом случае активированный комплекс является возбужденной молекулой конечного продукта реакции. Константа скорости дается выражением (20). В экспоненциальный член, зависящий от температуры, входит не энергия активации, а теплота реакции. Кроме того, от температуры зависят $f_{\neq}$ и τ_0, которые даются выражениями (15) и (18). $f_{\neq}$ — это функция от интегралов вероятностей Гаусса, пределы которых зависят от высоты потенциального барьера U_0. Сумма $\Delta H + U_0$ равна энергии активации.

В реакциях мономолекулярного термического распада, обратных реакциям присоединения, температурная зависимость в основном определяется множителем $f_{\neq}$. U_0 в этом случае равна энергии активации, которая здесь не входит в показатель экспоненты.

Трансмиссионный коэффициент $\varkappa_1$ зависит от механизма дезактивации. В случае дезактивации вследствие столкновения $\varkappa_1$ для реакции в газовой фазе должна зависеть от давления.

Отметим, что максимальное значение произведения $\varkappa_1(1-\varkappa_1)$ равно $^1/_4$. Следовательно, в данном случае так называемый «трансмиссионный коэффициент» теории абсолютных скоростей $\varkappa$ в выражении (1) принципиально не может равняться единице.

Реакции обмена. Принципиально говоря, возможно существование двух типов реакций обмена. Одни имеют активированное состояние, из которого возможен переход непосредственно как в начальное, так и в конечное состояние. При отсутствии в таком случае потенциальной ямы на вершине энергетического барьера реакции, мы получим полное совпадение определений активированного состояния, предложенного нами и принятого в теории абсолютных скоростей. Следовательно, первое может претендовать на большую общность, чем вторая.

Любопытно, что ошибка Гиршфельдера и Вигнера, получивших для трансмиссионного коэффициента значение [4]

$$\varkappa = \frac{(1-\rho_f)(1-\rho_i)}{1-\rho_f\rho_i},$$

и незаконное введение трансмиссионного коэффициента в выражение (1) частично компенсируют друг друга, вследствие чего значение константы скорости, даваемое выражением (2), лишь в два раза больше, чем это следует из строго выведенной формулы.

Существование второго типа реакций обмена, протекающих по схеме (10), проблематично. В этом случае должно происходить перераспределение энергии между двумя нормальными валентными колебаниями, что на схеме (10) обозначено, как превращение активированных комплексов типа $C'_{\neq}$ в комплексы типа $C''_{\neq}$. Для решения вопроса о существовании реакции такого типа необходим анализ нормальных валентных колебаний активированных комплексов на конкретных примерах, когда подобный механизм можно предположить.

Число упругих столкновений молекул. Рассмотрим реакцию между двумя атомами по схеме:

$$A + B \rightleftarrows AB_{\neq} \rightarrow AB.$$

Пусть число атомов вида A в единице объема равно n_1, число атомов вида B равно n_2. Согласно выражению (20) число дезактивирующихся за единицу активированных комплексов равно

$$z_{AB\neq} = \varkappa_1 (1 - \varkappa_1) \frac{f_{\neq}}{\tau_0} \frac{F_{\neq}}{F_A F_B} e^{-\Delta H/RT} n_1 n_2.$$

Общее количество возникающих за единицу времени активированных комплексов равно количеству распадающихся

$$z = [\varkappa_1 (1 - \varkappa_1) + (1 - \varkappa_1)^2] \frac{f_{\neq}}{\tau_0} \frac{F_{\neq}}{F_A F_B} e^{-\Delta H/RT} n_1 n_2$$

или

$$z = (1 - \varkappa_1^2) \frac{f_{\neq}}{\tau_0} \frac{F_{\neq}}{F_A F_B} e^{-\Delta H/RT} n_1 n_2. \tag{27}$$

Если энергия активации равна нулю, то число образовавшихся за единицу времени активированных комплексов равно числу столкновений между атомами A и B. Однако в этом случае свободная энергия активации меньше, чем это требуется для сохранения законности выражения (27). Вследствие этого выражение (27) не может служить для подсчета числа столкновений между реагирующими атомами. Однако, если имеются в виду лишь упругие столкновения, то уравнение (27) может быть использовано. В таком случае $\varkappa_1 = 0$ (реакция не происходит), $\Delta H = 0$ и $U_0 = 0$. Тогда

$$z = \frac{kT}{h} \frac{F}{F_A F_B} n_1 n_2. \tag{28}$$

Это выражение идентично с выражением для скорости реакции, принятым в теории абсолютных скоростей (без учета $\varkappa$). Как известно, для заданного случая z, вычисленная по формуле (28), дает действительно число упругих столкновений шаров.

Физический смысл (28) следующий.

Активированному состоянию в данном случае отвечает открытый с одной стороны путь реакций при условии, что $\Delta H = 0$ и $U_0 = 0$. Также и $\varkappa_1 = 0$, так как вследствие равенства нулю U_0 дезактивация теряет свой смысл.

Такие «активированные комплексы» распадаются только в сторону образования исходных компонентов; следовательно, находятся с ними все время в равновесии, что и отражается выражением (28). Это выражение может быть получено прямо делением равновесной концентрации активированных комплексов на среднюю продолжительность их жизни.

Совпадение этого результата с результатом, полученным, исходя из основного уравнения теории абсолютных скоростей, обусловлено именно тем, что при выводе последнего постулируется равновесная концентрация активированных комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что основное уравнение теории абсолютных скоростей реакций выведено, исходя из противоречивых и ошибочных предположений.

2. Даны выводы выражений для константы скорости трех типов реакции, протекающих с промежуточным образованием активированных комплексов.

Тартуский государственный университет

Поступила 2. XII. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948.
2. С. Глестон, Теоретическая химия, ИИЛ, М., 1950.
3. Г. Эйринг, Квантовая химия, ИИЛ, М., 1948.
4. J. O. Hirschfelder, E. Wigner, Journ. Chem. Phys., 7, 616, 1939.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ПОВОДУ СТАТЕЙ М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦА*

А. Ф. Капустинский

Существует много попыток взаимной корреляции физико-химических констант. К их числу относятся вышеуказанные статьи. Полезность подобных сопоставлений несомненна, например, для составления справочных таблиц. Позволительно, однако, сделать критические замечания по существу статей М. Х. Карапетьянца, ограничиваясь в данном письме только стандартными теплотами образования (ΔH) и энергиями решеток (U).

1. Скажем кратко о самих предпосылках разностных расчетов в термохимии. По статьям (а также по книге [3]) нельзя судить, известны ли они М. Х. Карапетьянцу. Отметим, что первые шаги в этом направлении были сделаны более века назад Фавром и Зильберманом, затем закон постоянных разностей специально излагался в руководствах и исследованиях В. Ф. Лугининым, И. А. Каблуковым и др. [4], причем, разумеется, с указанием источников и истории вопроса.

2. Все расчеты М. Х. Карапетьянца даны им как нечто новое и самостоятельное, а так же как чисто эмпирическое, без всякой попытки осмыслить их в свете физической химии, а между тем, в рассматриваемых здесь случаях, когда автором были получены положительные результаты, они вытекали из уже известных в физической химии положений.

Покажем это на следующем примере. Пусть мы имеем два ряда реакций, причем в каждом меняются металлы (Me) одной и той же группы системы Д. И. Менделеева. Обозначая неметаллы X и Y, напишем

$$\mathrm{Me} + \mathrm{X_2} = \mathrm{MeX_2} - \Delta H_{\mathrm{MeX_2}}. \tag{1}$$

$$\mathrm{Me} + \mathrm{Y_2} = \mathrm{MeY_2} - \Delta H_{\mathrm{MeY_2}}. \tag{2}$$

Что требуется для вывода выражения разности в теплотах образования этих, аналогичных по менделеевской системе, рядов? Характеристики атомов по той же системе и какая-либо определенная закономерная связь их с теплотами образования. При этом не нужны никакие гипотезы, например, о ионном или же неионном характере взаимодействия. Характеристиками являются прежде всего порядковый номер, указывающий место элемента в системе z, и валентность, указывающая на степень проявления химизма, w. Связь же этих двух основных характеристик атомов с теплотами образования дается правилом термохимической логарифмики [3, 5]:

$$\lg z \approx -\frac{\Delta H}{w} + \mathrm{const},$$

которая, применительно к (1) и (2) напишется, как

$$\lg z_{\mathrm{Me}} = -A' \frac{\Delta H_{\mathrm{MeX_2}}}{w} + B', \tag{3}$$

$$\lg z_{\mathrm{Me}} = -A'' \frac{\Delta H_{\mathrm{MeY_2}}}{w} + B'', \tag{4}$$

где A', A'', B', B'' — постоянные величины.

Поступая точно так же, как и во всех других «разностных» физико-химических выводах, можно получить выражение, исключающее один из аргументов вычитанием (4) из (3):

$$0 = -A' \frac{\Delta H_{\mathrm{MeX_2}}}{w} + A'' \frac{\Delta H_{\mathrm{MeY_2}}}{w} + B' - B''. \tag{4'}$$

---

* «Приближенный метод расчета некоторых свойств различных веществ [1] и приближенный метод расчета энергии кристаллической решетки» [2].

Так как отношение констант есть константа, обозначим

$$\frac{A'}{A''} = \text{const} = A$$

и

$$w\frac{B'' - B'}{A} = \text{const} = B.$$

Умножая (4′) на w, деля на A'' и перегруппировывая, получаем выражение, изображаемое М. Х. Карапетьянцем как нечто новое

$$\Delta H_{\text{MeY}_2} = A\Delta H_{\text{MeX}_2} + B, \qquad (5)$$

в действительности же являющееся простым математическим следствием (частным случаем) правила термохимической логарифмики.

3. Данный вывод, разумеется, распространяется не только на теплоты образования в принятых стандартных условиях, но и на теплоты образования из газообразных ионов, т. е. на энергии решеток:

$$\text{Me}^{+}_{\text{газ}} + \text{X}^{-}_{\text{газ}} = \text{MeX}_{\text{крист}} + U,$$

с той только разницей, что в уравнении (5) вместо ΔH будет фигурировать U. Поэтому и здесь читателям не сообщается ничего нового по существу. При этом автор расценивает все, что было сделано до него по выводу закономерных связей между зарядами и характером межионных расстояний, только как расчетные методы, т. е. как нечто эквивалентное тем расчетным методам, рассмотрением которых он сам занимался.

4. Иллюзорным является предположение, что в расчетах М. Х. Карапетьянца точность расчетов повышается в связи с будто бы принципиальной новизной его подхода. Что касается принципиальной новизны, то действительное положение вещей детально было рассмотрено выше. Вообще же общеизвестно, что интерполяционные и экстраполяционные расчеты тем точнее, чем большее число экспериментальных точек используется в вычислениях. Любые отклонения от любой закономерности «сглаживаются» в разностных расчетах. В данном же случае, как видно из всего сказанного, М. Х. Карапетьянц использует уже известное положение, но только применительно к бо́льшему числу точек, беря вместо одного ряда однотипных соединений два ряда. Заметим тут же, что правило логарифмики допускает использование и трех рядов, и аналитических выражений (по среднему арифметическому), позволяющих включить в рассмотрение одновременно и еще большее число опытных данных, повышая тем самым и точность расчета.

Подведем итог сказанному. Использованный М. Х. Карапетьянцем расчетный прием для экстраполяций и интерполяций полезен, но его не следует рассматривать как «темную эмпирику», ибо он в действительности представляет собой частный вид уже известных физико-химических положений, касающихся закона Д. И. Менделеева. Как видно из всего сказанного, это — одно из простых математических следствий из правила термохимической логарифмики, не содержащее ничего нового по существу и ничего оригинального ни для термохимии, ни для кристаллохимии. Это письмо было бы излишним, если бы М. Х. Карапетьянц вместо опубликования многочисленных расчетных примеров своевременно опубликовал работу, освещающую физико-химический смысл этих вычислений.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
11. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 28, 1136, 1954.
3. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, ГНТИ, 2-е изд., 1953, стр. 413.
4. См., например, В. Ф. Лугинин, Краткий курс термохимии, Москва, 1903; И. А. Каблуков, Термохимия, ГНТИ, 1931 и др.
5. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 570 [уравнения (3) и (4)], 1948.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИДКОСТЕЙ ПО ХАРАКТЕРУ КОГЕЗИОННЫХ СИЛ

В. В. Михайлов

Вопрос о природе когезионных сил, т. е. сил, действующих между частицами (молекулами, атомами, ионами) жидких или твердых тел, имеет большое значение для физики и физической химии. Однако в курсах физической химии и физики очень мало внимания уделяется рассмотрению природы когезионных сил в жидкостях. Об этих силах или вообще ничего не говорится, или же они квалифицируются как молекулярные силы. Как ни странно, но этот вопрос не рассматривается сколько-нибудь подробно даже в основных монографиях, посвященных жидкому состоянию. Так, в недавно вышедшей книге Грина [1] хотя и приводится на нескольких страницах материал, относящийся к природе когезионных сил, однако не дается никакой классификации жидкостей. В монографии Я. И. Френкеля [2] природе когезионных сил также не уделяется достаточного внимания.

Между тем природа сил, действующих между частицами твердых тел, всегда рассматривается гораздо более подробно, и твердые кристаллические вещества чаще всего классифицируются именно по характеру этих сил. Во всех общепринятых учебниках физической химии проводится четкое деление твердых кристаллических тел по типу связи на гетерополярные, ковалентные, металлические и молекулярные кристаллы. Тем более это относится к современным монографиям по твердым телам. Так, в книге Г. Б. Бокия [3] целая глава посвящена типам связи в кристаллах. В книгах Уэллса и Зейтца этому вопросу также отводится большое место [4, 5].

И по существу, и ради единообразия классификации следует распространить принцип классификации по типу сил, действующих между частицами, и на жидкости. Преобладающее представление о силах между частицами жидкости, как о силах молекулярных, сложилось вследствии того, что и химику, и физику чаще всего приходится иметь дело с жидкостями, характеризующимися молекулярной природой сил взаимодействия. Очевидно, однако, что в расплавленных гетерополярных (ионных) соединениях, а также в расплавленных металлах, природа сил взаимодействия между частицами совершенно иная. Это отчетливо представляют специалисты, имеющие дело с расплавами ионных солей или металлов [6, 7].

По какому же признаку можно установить принадлежность жидкости к тому или иному типу по характеру когезионных сил? Нам представляется, что основным критерием является природа когезионных сил в соответствующих твердых кристаллических телах. Если в твердом веществе между частицами действуют молекулярные силы, то эти же силы будут действовать и в жидкости, полученной расплавлением данного твердого вещества. Следовательно, в расплаве металла действуют силы металлической связи, в расплавах гетерополярных веществ — силы ионной связи, в расплавленных веществах, обладающих водородной связью в твердом состоянии — водородные связи. Правда, существуют случаи, когда при плавлении изменяется характер связи между частицами вещества. В качестве примера можно указать на селенид ртути, при плавлении которого изменяется тип связи между частицами [8]. Известны и другие аналогичные случаи, но все они могут рассматриваться как исключения из более общего правила, сформулированного выше.

Это более общее правило вытекает из рассмотрения приводимых здесь таблиц, в которых содержатся данные о теплотах испарения при нормальной температуре кипения и о теплотах плавления для веществ с различным характером когезионных сил в твердом состоянии. При составлении таблиц в основном использован справочник Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского [9], и, в меньшей степени, книга д'Анса и Лакса [10].

Как видно из таблиц, теплоты испарения расплавов гетерополярных веществ и металлов составляют десятки тысяч калорий и на целый порядок превышают теплоты испарения веществ с молекулярной связью. Это обстоятельство несомненно связано с тем, что энергия решетки гетерополярных веществ и металлов значительно больше энергии решетки молекулярных кристаллов. Как известно [5], энергия решетки гетерополярных, ковалентных и металлических кристаллов имеет один порядок величины — именно 10^5 кал,— а энергия решетки молекулярных кристаллов значительно меньше — 10^4 кал и менее. Соответствие бо́льших величин теплот испарения

Таблица 1

Вещества с типичной молекулярной связью дисперсионного характера (инертные газы)

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
He	0,022	0,0055
Ne	0,44	0,078
Ar	1,558	0,281
Kr	2,16	0,39
Xe	3,02	0,549
Rn	4,01	0,8

Таблица 2

Вещества с молекулярной связью ориентационного и индукционного характера (галоидоводороды)

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
HF	6,15	1,094
HCl	3,86	0,476
HBr	4,21	0,575
HJ	4,72	0,686

Таблица 3

Вещества с металлической связью (щелочные и щелочноземельные металлы)

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
Li	32,25	1,1
Na	23,12	0,63
K	18,92	0,568
Rb	18,11	0,53
Cs	16,32	0,50
Be	53,5	2,5
Mg	33,552	2,16
Ca	36,58	2,23
Sr	33,61	2,19
Ba	35,655	1,40

Таблица 4

Вещества с гетерополярной (ионной) связью (галоидные соли щелочных металлов)

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
LiF	51	6,0
NaF	57	7,0
KF	41,3	6,5
RbF	39,5	4,13
CsF	34,3	2,45
LiCl	35,95	3,2
NaCl	40,81	7,22
KCl	38,84	6,4
RbCl	37,0	4,4
CsCl	35,99	3,6

Таблица 5

Вещества с молекулярной связью, постепенно приобретающей металлический характер (галоиды)

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
F_2	1,60	0,34
Cl_2	4,878	1,531
Br_2	7,65	2,58
J_2	14,88	3,74

Таблица 6

Органические вещества с водородной связью

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
Муравьиная кислота	7,06	3,04
Уксусная »	6,7	2,80
Пропионовая »	6,77	1,80
Этиловый спирт	10,33	1,105
Гликоль	14,94	2,78
Глицерин	18,74	4,41

бо́льшим величинам энергии решетки указывает на сохранение в жидкости того типа связи, который существовал в соответствующем твердом кристаллическом веществе. Последний вывод вполне закономерен, так как, с одной стороны, параллелизм между величинами энергии решетки и теплотами испарения, естественно, не является случайным, а, с другой стороны, теплота испарения может рассматриваться как величина,

представляющая собой один из компонентов энергии решетки. Во всех случаях теплота плавления значительно меньше теплоты испарения. Я. И. Френкель совершенно справедливо сделал из этого вывод, что жидкости по своей природе ближе к кристаллическим телам, нежели к газам ([2], стр. 99). Кроме того, это указывает, что в процессе плавления мало изменяется энергия связи между частицами, а следовательно, и маловероятно, чтобы при плавлении изменялся характер связи между частицами. Особенно отчетливо это видно на примере металлов, где теплота плавления обычно составляет менее 5% от величины теплоты испарения. Более значительное изменение энергии связи наблюдается при плавлении гетерополярных кристаллов, у которых теплота плавления составляет до 25% от величины теплоты испарения. Возможно, что в этом случае и характер связи претерпевает более значительные изменения, чем при плавлении металлов.

Таблица 7

Неорганические вещества с водородной связью

Вещество	Теплота испарения, ккал/моль	Теплота плавления, ккал/моль
HF	6,15	1,094
H_2O	9,732	1,437
NH_3	5,58	1,351

Теплоты испарения жидкостей с водородной связью имеют величину промежуточную между теплотами испарения металлов и ионных расплавов, с одной стороны, и теплотами испарения молекулярных жидкостей, с другой стороны. Следует отметить, что теплоты плавления веществ с водородной связью в ряде случаев составляют до 25% от величины теплоты испарения.

Отсутствие данных по теплотам плавления и испарения ковалентных веществ с ковалентной связью между частицами (алмаз, карбиды) не позволяет распространить наши выводы на эту группу веществ. Повидимому, природа ковалентной связи такова, что существование жидкостей с ковалентной связью между частицами невозможно или маловероятно. Теория ковалентной связи должна объяснить эту особенность. Возможно, что вследствие своего направленного характера ковалентная связь может сохраняться лишь в кристаллах, а в жидкостях, где частицы сравнительно свободно перемещаются и располагаются не в столь строгом порядке, ковалентная связь утрачивается.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить С. В. Горбачева за ценное обсуждение и советы.

ВЫВОДЫ

1. В жидкостях в основном сохраняется тот тип связи, который существовал в соответствующем твердом веществе.

2. Целесообразно классифицировать жидкости по типу связи на молекулярные, металлические, гетерополярные жидкости и жидкости с водородной связью. В настоящее время нет необходимых сведений, указывающих на существование жидкостей с ковалентной связью между частицами.

3. Сохранение в жидкостях того же типа связи, какой имелся в соответствующем твердом веществе, еще раз подчеркивает близость твердого и жидкого состояния. Один из первых указывал на эту близость еще А. А. Лебедев [11, 12], развивший и экспериментально обосновавший в своих замечательных работах микрокристаллитную теорию.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
13.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Green, Molecular Theory of Fluids, Amsterdam, 1952.
2. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М., 1945.
3. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, М., 1954.
4. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИИЛ, М., 1949.
5. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Гостехтеоретиздат, М., 1949.
6. Г. А. Абрамов и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, М., 1953, стр. 209—210.
7. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, часть II, Металлургиздат, Свердловск, 1954, гл. III и V.
8. А. И. Блюм, А. Р. Регель, Журн. техн. физики, 21, 361, 1951.
9. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термические константы. Изд-во АН СССР, М., 1949.
10. J. D'Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, Springer Verlag, 1943.
11. А. А. Лебедев, Труды ГОИ, 2, вып. 10, 1921.
12. А. А. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. физич. 4, 584, 1940.

К ВОПРОСУ О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПЛЕНОК ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ МАГНИЙ — СУРЬМА

Г. А. Куров

В опубликованной недавно статье И. В. Мочан [1], посвященной электрическим свойствам пленок переменного состава системы Mg — Sb, подвергаются сомнению некоторые выводы, сделанные в наших работах [2, 3]. В частности, И. В. Мочан утверждает, что в прозрачном участке пленки магний — сурьма образуется одна фаза, соединение Mg_3Sb_2, устойчивое на воздухе. В доказательство автор статьи приводит полученные им экспериментальные данные. Проанализируем эти данные и сравним их с результатами наших работ.

Прежде всего отметим, что описанные автором [1] явления в пленках Mg — Sb в целом соответствуют и нашим наблюдениям. В образцах переменного состава Mg — Sb образуется прозрачная полоска, имеющая максимум сопротивления, которая резко увеличивает сопротивление при вынесении пленки на воздух. Однако в наших опытах эффект влияния воздуха (вернее, кислорода) на пленку оказался во много раз большим.

Электрическое сопротивление пленки Mg — Sb на воздухе, при измерениях вдоль образца, оказывалось равным $\sim 10^{12}$—10^{13} Ω, т. е. ток через пленку был сравним с током утечки по стеклу. При этом сопротивление непрозрачных участков пленки составляло всего $\sim 10^2$ —10^3Ω. Удельное сопротивление слоя в прозрачной области равнялось 10^9—10^{10}Ω см, что в миллионы раз выше, чем в опытах И. В. Мочан.

Для определения роли воздуха в образовании высокоомного участка нами был проведен ряд опытов с измерением электрического сопротивления образцов в вакууме. Сопротивление пленки измерялось непрерывно в течение всего времени испарения, непосредственно после напыления и далее при вынесении пленки на воздух. С началом испарения, по мере нарастания слоя, сопротивление образца, измеренное вдоль, постепенно уменьшалось и к моменту прекращения напыления обычно равнялось $\sim 10^3$—10^7Ω. По окончании испарения, если откачка продолжалась, сопротивление пленки постепенно возрастало. При пуске в установку атмосферного воздуха сопротивление пленки почти мгновенно увеличивалось на много порядков. Указанное явление сосредоточивалось практически целиком в прозрачном участке слоя.

Из сказанного ясно, что упомянутое изменение сопротивления пленки в прозрачной области под действием кислорода нельзя объяснить напылением на образец поверхностного слоя магния (при остывании испарителей) и последующим его окислением, как это предполагает автор работы [1]. Это подтверждается также тем, что например, в пленках Mg — Sn и Mg — Bi при получении электронограмм на отражение обнаруживались Sn и Bi, т. е. отсутствовал сплошной слой окиси магния. При этом следует заметить, что упругость паров олова и висмута значительно ниже, чем сурьмы при 600° С.

Таким образом окисление слоя в прозрачном участке пленки Mg — Sb было очевидным. Этот участок, который, по мнению автора статьи [1], содержал соединение Mg_3Sb_2, являлся уже продуктом распада этого соединения под действием кислорода.

Как отмечалось выше, в нашей работе наблюдался эффект окисления, значительно больший, чем в [1]. Это объясняется, вероятно, следующими причинами. Испарители, которыми мы пользовались, представляли собой полые цилиндры со щелью по образующей длиной 150 мм и шириной 0,2 мм. Испарение из длинной щели позволяет получать пленку достаточно однородной по толщине, причем линии равного состава являются прямыми. При испарении же из круглого отверстия, как в [1], линии равного состава не являются прямыми. Весьма вероятно, что последнее обстоятельство наряду с наблюдавшейся нестабильностью атомного пучка привело к тому, что в работе [1] пленка получалась неоднородной по толщине и по ширине. В таком слое, повидимому, образовывались металлические «мостики», которые шунтировали прозрачный участок.

Фазовый состав прозрачного участка системы магний — сурьма был исследован нами электронографически [3].

Съемка на прохождение от пленки чистого магния давала Mg + MgO. При испарении же магния и сурьмы получалась пленка, состоящая из Sb + MgO. Очевидно, что пленки Mg отличаются от пленок Mg_3Sb_2 в том отношении, что первые покрываются снаружи слоем MgO толщиною $\sim 10^{-6}$ см, оставаясь стабильными под ним, тогда как вторые распадаются, превращаясь в окись магния и сурьму.

Было установлено, что сурьма в прозрачном участке содержится в аморфном состоянии, а окись магния — в кристаллическом высокодисперсном. На это указывает также излом со стороны Sb на фотометрической кривой от прозрачного участка. Излом, повидимому, соответствует границе существования аморфной и кристаллической фаз сурьмы в пленке.

Что касается цвета прозрачного участка, то мы полагаем, что бурая окраска слоя вызвана аналогичной окраской частиц аморфной сурьмы. Известно [4, 5], что аморфная сурьма обладает коричнево-бурой окраской. В литературе [6] имеются также данные о неустойчивости соединения Mg_3Sb_2 на воздухе.

Заключение об ионном характере связи в Mg_3Sb_2 не соответствует нашим наблюдениям: повышенная окисляемость этого сплава свидетельствует о том, что мы имеем здесь соединение с малой энергией связи. Установление природы этой связи требует дополнительных экспериментальных данных.

Академия наук СССР
Институт кристаллографии
Москва

Поступила
5.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Мочан, ДАН, 98, 579, 1954.
2. Г. А. Куров, ДАН, 94, 207, 1954.
3. Г. А. Куров и З. Г. Пинскер, ДАН, 94, 439, 1954.
4. С. А. Векшинский, Новый метод металлографического исследования сплавов, Гостехиздат, 1944.
5. М. И. Меньшиков, Журн. техн. физики, 17, 579, 1947.
6. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, 1935.

О МЕТОДАХ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

М. Х. Карапетьянц

В предыдущем сообщении [1] был рассмотрен ранее описанный [2] приближенный метод вычисления различных свойств в рядах подобных соединений при неизменных внешних условиях (температура, давление и т. д.). В настоящей заметке обращается внимание на возможность широкого применения других приближенных методов расчета. Они основаны на сопоставлении данного свойства отдельных веществ в зависимости от изменения какого-либо параметра (температуры или давления или концентрации и т. д.).

1

Любое свойство какого-либо вещества зависит от внешних условий, и если все они, кроме одного, постоянны, то данное свойство G будет однозначной функцией переменного параметра Π. Поэтому изменение G с Π для различных веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии, будет выражаться аналогичным уравнением, а на графике $G = f(\Pi)$ — подобными кривыми.

Допустим, мы имеем две такие кривые, характеризующие зависимость G от Π для веществ M и N. Если за счет преобразования шкалы одна из этих кривых будет искусственно трансформирована, то аналогичное изменение претерпит и вторая кривая. В частности, выпрямление одной из кривых повлечет за собою выпрямление другой. (На этом положении основаны известные в литературе методы расчета некоторых свойств различных веществ, в частности давления пара [3] и теплоты испарения [4].)

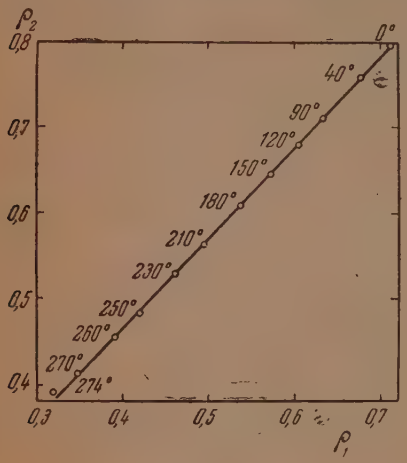


Рис. 1

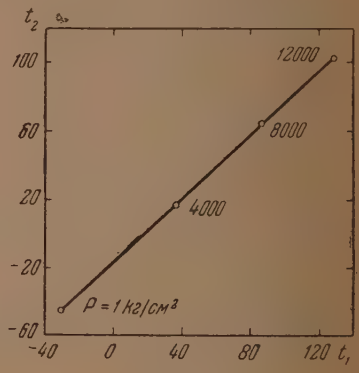


Рис. 2

Рис. 1. Взаимосвязь между плотностью (г/мл) кипящего циклогексана (ρ_2) и кипящего 2,5-диметилгексана (ρ_1) при различных температурах *. [Прямолинейность почти на всем протяжении равновесной кривой — следствие близости критических температур: $(t_{кр})_1 = 276{,}8$; $(t_{кр})_2 = 280°$ C]

Рис. 2. Взаимосвязь между температурами плавления хлористого бензола (t_2) и бромистого бензола (t_1) при различных давлениях

При указанном условии зависимость между G_N и G_M также выразится прямой, т. е. уравнением

$$G_N \approx AG_M + B, \tag{1}$$

* Данные, положенные в основу этого и последующих рисунков, заимствованы из справочной и журнальной литературы.

что тоже можно было бы проиллюстрировать примерами (упомянем хотя бы правило Дюринга [5]). На применимость уравнения (1) для вычисления различных свойств указал К. Ф. Павлов [6]. Недавно предложенные И. С. Бадылькесом [7] и Эрдёшем и Черни [8] уравнения подобия для расчета температурной зависимости некоторых свойств чистых веществ также можно было бы рассматривать (по конечному результату) как уравнения (1) (в которых $B=0$).

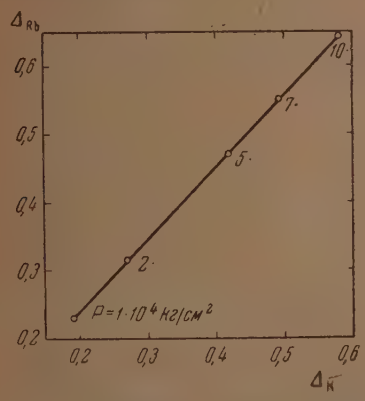


Рис. 3. Взаимосвязь между относительным сжатием $\Delta V/V_0$ рубидия (Δ_{Rb}) и калия (Δ_K) при различных давлениях ($t=20°$ C)

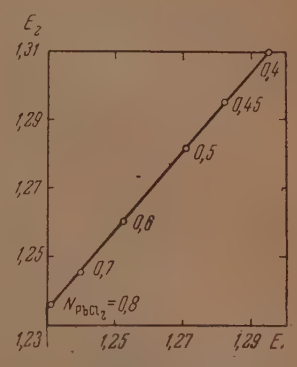


Рис. 4. Взаимосвязь между э. д. с. цепей $Pb/PbCl_2+RbCl/Cl_2$ (E_2) и $Pb/PbCl_2+KCl/Cl_2$ (E_1) при различных концентрациях хлорида ($t=600°$ C)

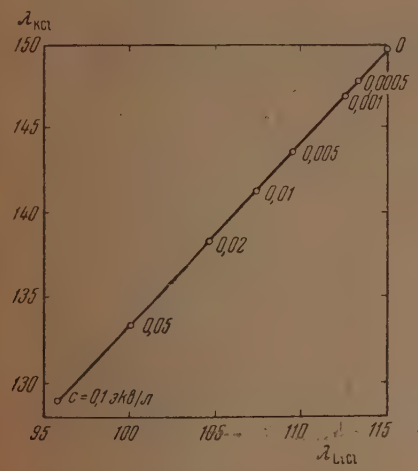


Рис. 5. Взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью водных растворов хлористого калия (λ_{KCl}) и хлористого лития (λ_{LiCl}) при различных концентрациях ($t=25°$ C)

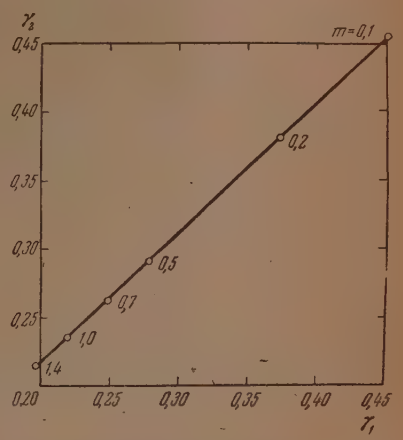


Рис. 6. Взаимосвязь между средними коэффициентами активности водных растворов сернокислого цезия (γ_2) и сернокислого рубидия (γ_1) при различных концентрациях раствора ($t=25°$ C)

Уравнение вида (1) используется для сравнительно небольшого числа свойств, т. е. известны лишь частные случаи его применения. В то же время это уравнение как метод расчета заслуживает серьезного внимания, так как оно с тем или иным приближением справедливо в определенных условиях для очень многих, если не для всех, свойств. В частности, желательным было бы значительно расширить рамки применения уравнения (1) для растворов, распространить его на некоторые свойства растворов электролитов, а также на свойства веществ при очень высоких давлениях, где эксперимент связан с особенно большими трудностями.

Для ряда свойств в рассмотренном соотношении $A=1$, для других — $B=0$. Уравнение (1) иллюстрируется несколькими примерами на рис. 1—6.

Характер преобразования Π-шкалы, приводящего к выпрямлению зависимости $G - \Pi$, для некоторых свойств обусловлен тем, что для них выражено G экспоненциальной зависимостью от Π, т. е. соотношением вида

$$G \approx ae^{-G'/\Pi}. \tag{2}$$

В этих случаях будет справедлива логарифмическая зависимость

$$\lg G_N \approx A \lg G_M + B. \tag{3}$$

Уравнение (2) для $\Pi \underset{\infty}{\sim} T$ можно широко использовать при изучении фазовых и химических равновесий. К (3) сводятся и уравнения вида $G = a(1-\tau)^n$.

Примером (3) является уравнение В. А. Киреева [9]

$$\lg P_N \approx A \lg P_M + B, \tag{4}$$

в котором P_N и P_M—давления насыщенного пара веществ N и M при одинаковых температурах кипения. Недавно рассмотренное В. А. Киреевым [10] соотношение для расчета температурной зависимости константы равновесия также является частным случаем уравнения (3), в котором G_N и G_M — константы равновесия двух однотипных реакций, например реакций образования родственных соединений. В качестве G можно принять в (3) и давление диссоциации различных веществ (карбонатов, окислов, сульфидов, кристаллогидратов, аммиакатов и т. д.), давление пара растворителя (над растворами данного вещества различной концентрации), температуры кипения, растворимость различных веществ в данном растворителе и т. д. Некоторые из этих случаев были описаны в работах В. А. Киреева [10] и Отмера с сотрудниками [11].

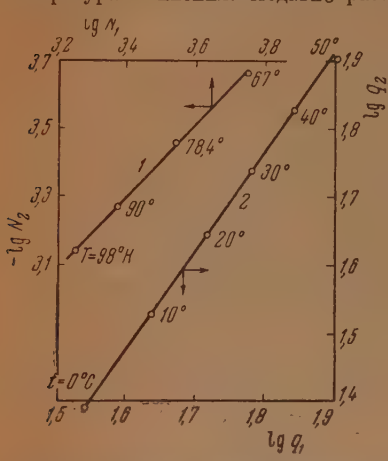


Рис. 7. Взаимосвязь между логарифмами растворимости при различных температурах: *1* — твердая углекислота в жидком азоте (N_2) и в жидком кислороде (N_1) и *2* — криптон (q_2) и азот (q_1) в воде (q—в г/1000 г H_2O, $P = 1$ атм)

На рис. 7 уравнение (3) иллюстрируется на примере растворимости.

2

Если характер изменения двух свойств G_k и G_l данного вещества с переменным параметром Π будет одинаковым, то будет справедливо соотношение

$$G_l \approx AG_k + B. \tag{5}$$

Примером последнего может служить уравнение А. И. Бачинского [12]

$$v = A\varphi + B, \tag{6}$$

связывающее удельный объем жидкости с ее текучестью, а также другие известные в литературе уравнения, которые с тем или иным приближением выражают взаимосвязь различных свойств данного вещества в некоторых интервалах условий.

Подобно тому как в некоторых случаях справедливо уравнение (5), так и в ряде случаев следует пользоваться соотношением

$$\lg G_l \approx \lg G_k + B, \tag{7}$$

в котором сравниваются два свойства одного вещества.

Уравнения вида (7) также известны в литературе. Для расчета некоторых свойств (жидкостей) они были предложены В. К. Першке [13], а затем широко применены Отмером [14]*.

---

* В. К. Першке в основу уравнения (7) положил линейное соотношение $\lg G \approx \alpha + \beta \lg (t_{кр} - t)$. Хотя В. К. Першке отмечал приближенность этого уравнения (указывая, что α имеет температурный ход), однако из характера уравнения не видно, почему оно не является справедливым при любой температуре. В то же время уравнения вида (7) для ряда свойств жидкостей при температурах, даже не очень близких к критической, становятся неточными. Если же за основу (7) принять уравнение типа (2), то приближенность уравнения (7) становится очевидной: в процессе вывода (7) из (2) необходимо принять $G_l'/G_k' = \text{const}$, что, в соответствии с физическим смыслом величин G_l' и G_k' не является строгим. В связи с последним обстоятельством укажем также на то, что формальное применение уравнения (7) к самым разнообразным свойствам может привести к значительным ошибкам (см. [10]).

С другой стороны, если для двух свойств G_k и G_l переменный параметр Π в уравнении (2) совпадает, то, очевидно, зависимость между значениями Π двух веществ, обладающих одинаковыми значениями G_k, будет такой же, как и зависимость между значениями Π двух веществ, обладающих одинаковыми значениями G_l. Так, если для G_k эта зависимость линейна, то она будет линейной и для G_l. Этим можно объяснить, например, аналогию между правилом Дюринга (линейная зависимость между температурами кипения двух жидкостей, соответствующими одинаковым давлениям насыщенного пара) и правилом Портера [15] (линейная зависимость между температурами кипения двух жидкостей с одинаковыми вязкостями).

Области значений Π, которые охватываются рассмотренными линейными закономерностями, будут тем обширнее, чем значительнее сходство между веществами M и N. Это справедливо, в частности, и в отношении уравнения (3), так как для родственных веществ будут близкими и величины G', и их возможное изменение с Π. Сопоставления, отвечающие уравнениям (1), (3), (5) и (7), при которых переменными являются температура, концентрация и т. д., не могут, конечно, дать удовлетворительных результатов, если изменение этих параметров будет сопряжено с фазовыми превращениями и, в частности, в случае растворимости, с изменением химической формы растворенного вещества.

В заключение отметим, что в ряде случаев можно воспользоваться также приближенным уравнением

$$G_{\Pi_2} \approx AG_{\Pi_1} + B, \qquad (8)$$

в котором сопоставлено свойство G данного вещества при двух значениях 1 и 2 переменного параметра Π в зависимости от значения другого параметра Π'. Если величины Π_2 и Π_1 достаточно близки друг к другу и изменение Π' не очень велико, то погрешность вычисления по уравнению (8) для многих свойств не очень значительна. Рис. 8 иллюстрирует уравнение (8) на одном примере.

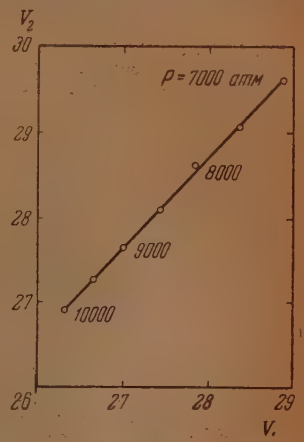


Рис. 8. Взаимосвязь между объемами газообразного азота при 150° (V_2) и 100° С (V_1)

Как было указано выше, для ряда свойств в определенных условиях без утраты линейности возможен переход от сопоставления свойства двух веществ к сопоставлению двух свойств одного вещества. Аналогичный переход возможен и здесь, причем, как в случае уравнения (1), так и в случае уравнения (8), совпадающего по форме с (1), очевидно, получится одно и то же соотношение — уравнение (5).

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
31. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 938, 1955.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.
3. E. R. Cox, Ind. Eng. Chem., 15, 592, 1923.
4. М. Х. Карапетьянц, Хим. пром., № 6, 21, 1945.
5. U. Dühring, Ann. Phys., 11, 163, 1880 и т. д.
6. К. Ф. Павлов, Журн. хим. пром., 13, 327, 1936.
7. И. С. Бадылькес, Рабочие вещества холодильных машин, гл. II, Пищепромиздат, 1952.
8. E. Erdös u. Č. Černý, Collect. Czechosl. Chem. Communic., 19, 189, 1954.
9. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 2, 233, 1931; Журн. прикл. химии, 7, 1, 1934.
10. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 28, 568, 1954.
11. D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem., 32, 841, 1940; Chem. a. Metall. Eng., 47, 296, 551, 1940; Ind. Eng. Chem., 34, 1072, 1942.
12. А. И. Бачинский, Z. phys. Chem., 84, 643, 1913.
13. В. К. Першке, ЖРФ-ХО, 60, 1019, 1928; 61, 119, 1929.
14. D. F. Othmer и др., Chem. a. Metall. Eng., 47, 551, 1940; Ind. Eng. Chem., 34, 952, 1942; 38, 111, 408, 1946; 40, 723, 886, 2118, 1948, 41, 2897, 1949; 45, 589, 1953.
15. A. W. Porter, Phil. Mag., (6), 23, 458, 1912.

О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Б. В. Ерофеев

В Журнале физической химии [1] помещена статья М. М. Павлюченко «Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел», которая посвящена доказательству возможности объяснить наблюдаемое на опыте самоускорение термического распада и некоторых других реакций твердых тел без привлечения для этой цели представления об автокатализе твердым продуктом реакции, а основываясь на соображениях, которые в указанной статье сформулированы как принцип, согласно которому: «начавшаяся от активного центра реакция избирает такой путь, при котором энергия связи каждой из реагирующих частиц будет равна или незначительно отличаться от средней энергии связи частиц с решеткой». В статье М. М. Павлюченко не указывается, однако, что развиваемые им взгляды на природу самоускорения реакций твердых веществ были нами подвергнуты критике [2], причем ответа на эту критику со стороны М. М. Павлюченко в его статье, по существу, не дается. В связи с этим необходимо еще раз указать на некоторые из особенностей реакций твердых веществ, идущих через возникновение и рост ядер твердого продукта, а также на общие положения химической кинетики, которые должны учитываться любой теорией автокаталитического действия твердого продукта и которые до сих пор не были в должной мере приняты во внимание Павлюченко.

1. Механизм термического разложения твердых веществ, постулируемый любой теорией, должен быть таковым, чтобы при переходе к условиям равновесия он приводил к независимости упругости диссоциации от соотношения между величинами общих поверхностей двух твердых фаз.

В статье М. М. Павлюченко предполагается, что этому требованию удовлетворяет представление о том, «...что образующийся твердый продукт, например CaO, в момент распада исходного вещества ($CaCO_3$) будет обладать более высокой реакционной способностью, чем то же вещество в стабильном кристаллическом состоянии, и поэтому обратная реакция должна в первую очередь протекать с этим веществом».

Это объяснение при его логическом развитии приводит, однако, к новому противоречию с хорошо установленным фактом независимости равновесной упругости диссоциации от направления установления равновесия. В самом деле, принимая указанное объяснение для случая, когда к равновесию подходят, с одной стороны, например со стороны $CaCO_3$, следует принять его и для условий, когда равновесие устанавливается с другой стороны, т. е. со стороны $CaO + CO_2$. Но в первом случае установление равновесия, по М. М. Павлюченко, обусловлено процессом на границе между стабильным исходным веществом $CaCO_3$ и активной вновь образующейся твердой фазой CaO. Во втором же случае равновесие будет обусловлено процессом на границе стабильного CaO и активного $CaCO_3$. Таким образом, это будут различные равновесия, в которых участвуют две пары веществ с различными термодинамическими потенциалами. Поэтому, если принять объяснение, предлагаемое М. М. Павлюченко, то упругость диссоциации должна зависеть от того, с какой стороны подходить к равновесию.

2. Механизм, предлагаемый для объяснения автокаталитического характера реакций с участием твердых веществ, должен удовлетворять принципу «микроскопической обратимости». Между тем взгляды, развиваемые М. М. Павлюченко, не удовлетворяют этому принципу, так как из них вытекает необходимость существования двух разных механизмов для прямой и обратной реакций.

3. Энергия активации, наблюдаемая на опыте в таких реакциях, как образование кристаллогидратов, аммиакатов, карбонатов, представляет собой составную величину, а именно:

$$E_{оп} = E_{ист} - |Q_{адс}|, \qquad (1)$$

где $Q_{адс}$ — абсолютная величина теплоты адсорбции. В соответствии с (1) истинная энергия активации больше опытного значения на величину теплоты адсорбции. Нель-

зя поэтому из того факта, что экспериментально найденный температурный коэффициент скорости образования, например, некоторых аммиакатов равен единице, делать заключение, что истинная энергия активации этого процесса равна нулю, и что, следовательно, в этом процессе не может быть снижения энергии активации.

Соответствующее исправление на теплоту десорбции может требоваться и для некоторых реакций термического распада.

Следует также отметить, что если бы даже истинная энергия активации, скажем, образования какого-либо из аммиакатов равнялась нулю, то это ни в какой степени не доказывало бы отсутствия каталитического действия твердого продукта.

В рассуждениях М. М. Павлюченко по этому вопросу имеется логическая ошибка. Он принимает, что если энергия активации процесса образования аммиаката равна нулю, то, следовательно, невозможно дальнейшее ее снижение, а потому невозможно и каталитическое действие твердого продукта. Однако в этом «доказательстве» то, что следует доказать, уже содержится в исходном предположении. Действительно, М. М. Павлюченко заранее считает, что нулевая энергия активации относится к процессу, идущему в отсутствие катализатора, а отсюда делает вывод,что каталитическое действие невозможно. Однако с таким же правом в подобном рассуждении можно принять, что энергия активации, равная нулю, относится к катализируемому процессу, и что в отсутствие катализатора энергия активации должна быть больше.

4. Ядра твердого продукта, возникающие при термическом распаде или других реакциях твердых веществ с высокой кристаллографической симметрией, как, например, ядра продуктов выветривания, образующиеся на кристаллах хромовых квасцов (кубическая симметрия) [3], или ядра металлического серебра, наблюдаемые при восстановлении октаэдрических кристаллов бромистого серебра [4], имеют сферическую форму. Такая форма ядер твердого продукта согласуется с теорией автокаталитического действия твердого продукта, между тем как из представлений, развиваемых М. М. Павлюченко [5], вытекает необходимость существования в этих случаях ядер с плоскими границами.

5. Типичный автокатализ твердым продуктом возможен только в реакциях, в которых не образуются твердые растворы между исходным твердым веществом и твердым продуктом.

Между тем для обоснования своих взглядов М. М. Павлюченко привлекает также [6] экспериментальный материал по исследованию кинетики реакций, в которых имеет место образование твердых растворов между исходным и конечным твердыми компонентами. Сюда относятся, например, исследованные им реакции автоокисления абиетиновой и других смоляных кислот, автоускорение которых связано не с каталитическим действием твердого продукта, а с цепным характером этих реакций [7].

В заключение следует отметить, что полученные рядом исследователей результаты по изучению каталитического действия заранее добавленного твердого продукта требуют более объективного изложения, чем это сделано в статье М. М. Павлюченко. То же относится к некоторым другим экспериментальным фактам, приводимым М. М. Павлюченко для доказательства отсутствия каталитического действия твердого продукта.

Так, например, М. М. Павлюченко пишет: «Специальные исследования Проута и Томпкинса по изучению влияния твердого продукта, образующегося при разложении перманганатов калия и серебра, показали, что он не влияет на скорость разложения перманганатов».

На самом деле в статье Проута и Томпкинса [8] по термическому разложению перманганата калия о действии добавок твердого продукта говорится следующее: «В настоящей работе в опытах с растертым $KMnO_4$ как остаток (от разложения $KMnO_4$— *Б. Е.*), так и MnO_2 вызывали сокращение индукционного периода и небольшое увеличение ускорения в последующем». Точно так же Проут и Томпкинс [9] наблюдали сокращение индукционного периода при добавке продуктов распада к перманганату серебра. Таким образом, Проут и Томпкинс наблюдали каталитическое действие твердого продукта в противоположность утверждению, содержащемуся в статье М. М. Павлюченко.

Еще одним примером этого рода может быть ссылка на работу [10], в которой описывается исчезновение максимума на кривой скорость — время после растирания перманганата калия. Однако М. М. Павлюченко не указывает, что в значительно более позднем, уже упомянутом нами исследовании Проута и Томпкинса [8], а также в нашей работе [11], в опытах с тем же веществом не удалось получить исчезновения максимума скорости в результате растирания.

Отметим, что разрешение вопросов, возникающих в результате того, что в некоторых работах были установлены различия в действии твердого продукта, образующегося непосредственно в ходе самой реакции, и твердого продукта, добавляемого заранее, требует прежде всего соответствующих экспериментальных исследований.

Академия наук БССР
Институт химии
Минск

Поступила
28.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 29, 39, 1955.
2. Б. В. Ерофеев, Учен. зап. Белор. гос. ун-та, вып. 11, 9, 1953.
3. В. Е. Гарнер, Усп. химии, 8, 1173, 1932.
4. A. J. Rabinovich, Trans. Farad. Soc., 34, 920, 1938.
5. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, 23, 800, 809, 1949.
6. М. М. Павлюченко. Уч. зап. БГУ, вып. 14, 19, 29, 1953.
7. Б. В. Ерофеев, Е. С. Осиновик, Изв. АН БССР, вып. 1, 103, 1955.
8. E. G. Prout, F. S. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 40, 488, 1944.
9. E. G. Prout, F. S. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 42, 468, 1946.
10. C. N. Hinshelwood, E. T. Bowen, Phil. Mag., 40, 569, 1920.
11. Б. В. Ерофеев, И. И. Смирнова, Журн. физ. химии, 26, 1233, 1952.

БИБЛИОГРАФИЯ

М. Г. Гоникберг, **Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях**, М., Изд-во АН СССР, 1953 г., цена 9 р. 25 к., тираж 5000, отв. редакторы Б. А. Казанский, А. М. Рубинштейн

Ни в одной из многочисленных областей промышленности и науки, использующих высокое давление, дело с научным обобщением накопленного экспериментального материала не обстояло до недавнего времени так плохо, как в области химии высоких давлений. Ни в советской, ни в зарубежной литературе до появления в 1953 г. книги М. Г. Гоникберга вопросы химии высоких давлений не нашли достаточно серьезного освещения.

В старой, хронологически первой книге Когена и Шута [1], написанной в 1914 г. и опубликованной в 1919 г., можно было привести только один пример влияния давления на скорость химических реакций — с инверсией тростникового сахара, изученный количественно, да несколько наблюдений качественного характера о взаимодействии твердых тел под давлением.

К достоинствам вышедшей в 1935 г. книги И. Ф. Богданова [2] надо отнести то, что она охватывает широкий круг вопросов. Но ряд положений, изложенных в этой книге, из-за развития науки устарел. Значительная часть книги носит чисто описательный характер, и вся книга представляет в настоящее время интерес как первая попытка осветить влияние давления на химические превращения.

Совсем плохо изложен вопрос о влиянии давления на химические правращения в книге Бриджмена [3]. Характерно, что параграф этой книги «Влияние давления на скорость реакций и связанные с этим явления» включен в главу «Различные эффекты давления». Не говоря уже о том, что этот параграф крайне мал, всего четыре с небольшим страницы, он сводится к перечислению известных к 1930 г. работ по влиянию давления на скорость различных реакций, без какой-либо попытки понять или даже просто систематизировать экспериментальный материал.

В книге Ньюитта [4] нет ни одной строчки, посвященной влиянию давления на химические превращения. Вопросы фазовых равновесий под давлением обсуждаются в этой книге порой с крупными ошибками.

В более новой книге Бриджмена [5] имеется уже отдельная глава «Химические эффекты высоких давлений» размером в 23 стр. Как и вся книга Бриджмена, эта глава носит чисто обзорный характер. В хронологическом порядке перечисляются проведенные работы, опять-таки без попытки обобщения. Эта глава представляет сводку литературы по влиянию давления на химические превращения. Дополнительная глава к этой книге, написанная Л. Ф. Верещагиным, содержит в основном описание аппаратуры и техники эксперимента, разработанных автором этой дополнительной главы, а также краткое изложение исследований, проведенных для выяснения влияния давления на процесс полимеризации.

В полезной книге А. А. Введенского [6] освещаются вопросы о влиянии давления на химические равновесия в гомогенных системах, а в учебнике термодинамики М. Х. Карапетьянца [7], помимо этого, излагаются вопросы о влиянии давления на фазовые равновесия. Но в обеих этих книгах, как это и соответствует их названиям, совершенно не затрагиваются вопросы о влиянии давления на скорость химических реакций.

Книга Б. А. Корндорфа [8] всецело посвящена описанию аппаратов и машин, служащих для проведения химических процессов под высоким давлением.

Основным достоинством книги, написанной М. Г. Гоникбергом, является то, что в ней делается упор на термодинамический и кинетический анализ и обобщение накопленного экспериментального материала по химическим превращениям веществ при высоких давлениях. Чисто описательная сторона явлений отходит в книге М. Г. Гоникберга на второй план.

М. Г. Гоникберг поставил перед собой трудную задачу и решил ее весьма успешно. Успех, достигнутый М. Г. Гоникбергом, во многом определяется тем, что написанию книги предшествовала большая исследовательская работа (которая продолжается после написания книги), проведенная М. Г. Гоникбергом по разнообразным вопросам термодинамики и кинетики.

Интересуясь преимущественно вопросом о влиянии давления на скорость химических превращений, М. Г. Гоникберг тем не менее с достаточной полнотой изложил все те разделы термодинамики, которые находятся в связи с первым вопросом и необходимы

для его понимания. Такое продуманное сочетание вопросов термодинамики и кинетики в пределах одной книги является ее вторым крупным достоинством.

Первая часть, в которой излагаются вопросы термодинамики, является самой большой из трех частей книги,— 80 страниц из общего числа 189. Хотя эта часть написана, повторяем, применительно к проблемам второй и третьей частей, тем не менее она является по сочетанию научного уровня изложения с ясностью изложения лучшим из того, что написано по термодинамике равновесий при высоких давлениях в гомогенных и гетерогенных системах.

По некоторым проблемам, изложенным в первой части, М. Г. Гоникберг имеет самостоятельные работы, что, конечно, увеличивает достоинства этой части.

Работы М. Г. Гоникберга по растворимости газов в жидкостях под давлением дали первый экспериментальный материал, послуживший для опровержения теории бесконечно разбавленных растворов применительно к растворам газов в жидкостях под давлением. Этот материал был использован при разработке более правильной теории [9]. Сомнение в правильности теории бесконечно разбавленных растворов применительно к растворам газов в жидкостях под давлением впервые высказал сам М. Г. Гоникберг.

М. Г. Гоникберг—автор приближенного, но очень удобного и вполне точного для практических целей уравнения, позволяющего вычислять растворимость газов в жидкостях при высоких давлениях по данным о растворимости газов при атмосферном давлении.

М. Г. Гоникберг совершенно правильно указывает, что при современном уровне знаний проблема химического равновесия при высоких давлениях сводится к проблеме уравнения состояния и к проблеме теории растворов. Под углом зрения этих двух проблем и написана первая часть. Читатель книги М. Г. Гоникберга узнает из этой части, какого уровня достигли наши знания в этой области, что уже сделано и как много предстоит еще сделать.

Во второй части книги, посвященной изложению вопроса о скорости химических реакций при высоких давлениях, М. Г. Гоникберг снова правильно делает упор на обобщение и осмысливание экспериментального материала. Современный уровень наших знаний позволил М. Г. Гоникбергу использовать для этой цели, конечно, только часть огромного экспериментального материала. Вполне естественно, что в эту часть в значительной степени вошли собственные исследования М. Г. Гоникберга, обдуманно проведенные в таких условиях, что они могли послужить материалом для проверки теории.

Исчерпывающий обзор изложенного в литературе экспериментального материала являлся бы, конечно, весьма обширной задачей, но все же М. Г. Гоникберг мог бы привести больше экспериментального материала по кинетике каталитических реакций, например метанола, чем он это сделал.

М. Г. Гоникберг объясняет влияние давления на скорость гомогенных химических реакций с точки зрения двух теорий: теории активных соударений и теории переходного состояния. В случае реакций, протекающих в конденсированной фазе, М. Г. Гоникберг пользуется второй теорией, хотя и видит некоторые ее слабые стороны.

Большой научный и практический интерес представляет анализ влияния высокого давления на скорость одной и той же реакции, протекающей в различных растворителях. М. Г. Гоникберг показывает, что изменение диэлектрической постоянной и внутреннего давления с увеличением давления мало меняется от растворителя к растворителю. Отсюда М. Г. Гоникберг делает важный вывод о том, что изменение скорости реакции в растворе при повышении давления до нескольких тысяч атмосфер, как правило, относительно мало зависит от природы растворителя, за исключением ионных реакций. Приходится пожалеть, что в монографии не освещен вопрос о влиянии давления на скорость диффузии в жидких растворах.

Стремясь использовать положения теории не только для объяснения уже проделанных экспериментов, но и для предсказания влияния давления на скорость реакций, М. Г. Гоникберг делает важный и обоснованный вывод, что «для приближенного вычисления скорости бимолекулярных реакций присоединения в разбавленных растворах под давлением можно исходить из данных о скорости этих реакций при атмосферном давлении и данных о мольных объемах исходных веществ и продуктов реакции, взятых в виде чистых жидкостей, при соответствующих температурах и давлениях» (стр. 124).

Очень ценна выдвинутая М. Г. Гоникбергом идея применения высокого давления в качестве метода исследования механизма сложных процессов. Очень красиво проведенное М. Г. Гоникбергом для проверки этой идеи исследование скорости изомеризации метилциклопентана в циклогексан. М. Г. Гоникберг убедительно показал, что этот процесс включает в качестве одной из своих начальных стадий дегидрогенизацию с выделением водорода.

Ценной стороной книги М. Г. Гоникберга является научная оценка тех возможностей, какие может дать применение высоких давлений в химии. М. Г. Гоникберг совершенно не разделяет мнения некоторых исследователей, видящих в применении высоких давлений своего рода «сезам, отворись». Напротив, М. Г. Гоникберг правильно доказывает, что только при давлениях порядка десятков тысяч атмосфер можно ожидать качественно новых химических процессов. В то же время показаны реальные

возможности интенсификации многих химических реакций при применении давлений порядка сотен и тысяч атмосфер, а также вызываемые приложением таких давлений изменения состава продуктов сложных химических процессов.

Монография М. Г. Гоникберга является по существу первой книгой по химии высоких давлений. Она написана на уровне современной науки. Значительная часть приведенных в книге экспериментальных данных принадлежит самому М. Г. Гоникбергу. Книга написана прекрасным языком.

И. Р. Кричевский

Поступила
22.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Cohen u. W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919.
2. И. Ф. Богданов, Химические процессы при высоких давлениях, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1935.
3. П. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ НКТП СССР, М.—Л., 1935.
4. D. M. Newitt, The Design of High Pressure Plant and the Properties of Fluids at High Pressure, Oxford, 1940.
5. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, под редакцией и с дополнениями Л. Ф. Верещагина, ИИЛ, М., 1948.
6. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, Л.—М., 1949.
7. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
8. Б. А. Корндорф, Техника высоких давлений в химии, Госхимиздат, Л.—М., 1952.
9. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.—Л., 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

Д. Н. Грицан, Д. С. Шун и Б. М. Булгаков. Периодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии спиртов 953
Н. В. Риль. Электропроводность кристаллов полициклических соединений и других органических изоляторов. I 959
Л. И. Тарутина. Спектральный метод количественного определения метильных групп в полиэтилене 975
Ф. М. Перельман и А. Я. Зворыкин. Энергия активации реакции каталитического распада гипохлорита натрия 980
А. Е. Луцкий. Молекулярные постоянные и поверхностное натяжение жидкостей 983
М. М. Павлюченко. Кинетика разложения взрывчатых веществ 996
И. Г. Керимов, А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов. Об определении термодинамических характеристик методом измерения давления взрыва в замкнутом объеме 1001
Е. С. Роскин. Об одном косвенном методе определения поверхностного натяжения неполярных жидкостей 1007
Б. В. Дерягин и З. М. Зорин. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. I 1010
А. Ю. Прокопчик. О самопроизвольном разложении гипохлорита кальция в водном растворе 1020
А. В. Шлыков и С. В. Горбачев. Влияние скорости охлаждения на предельное пересыщение 1027
П. В. Немцев. Об одной формуле для потенциалов ионизации атомных ионов 1031
Д. Н. Шигорин. Исследование химического строения изатина и его солей методом инфракрасных спектров поглощения 1033
М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. III. Влияние накопления атомов галоида у атома углерода на скорость ионного изотопного обмена галоидопроизводных метана 1042
А. Н. Измайлов и В. Н. Измайлова. Влияние сольватации ионов и молекул на диссоциацию кислот в растворах 1050
М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко. Влияние температуры на кинетику образования аммиакатов сернокислых и хлористых солей 1064
Г. П. Корнейчук, Я. В. Жигайло, В. А. Ройтер и И. П. Гаркавенко. Роль макрокинетических факторов в процессе каталитического окисления нафталина на плавленой пятиокиси ванадия 1073
В. С. Россихин и Й. Л. Цикора. Спектроскопическое изучение высокочастотных разрядов в газах и пламени при атмосферном давлении 1080
И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова. Критические явления . . . 1087
Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский. Теплосодержание α-модификации окиси алюминия (корунда) при высоких температурах 1105

Методы и техника физико-химического исследования

Л. А. Николаев и С. И. Папко. Экспериментальное исследование кинетики реакций в жидкостях струйным методом 1113

Дискуссия

В. А. Пальм. О некоторых неточностях теории абсолютных скоростей реакций 1116
А. Ф. Капустинский. Замечания по поводу статей М. Х. Карапетьянца 1125

Письма в редакцию

В. В. Михайлов. Классификация жидкостей по характеру когезионных сил 1127
Г. А. Куров. К вопросу о физических свойствах пленок переменного состава системы магний — сурьма 1130
М. Х. Карапетьянц. О методах сравнительного расчета свойств веществ при различных условиях 1132
Б. В. Ерофеев. О кинетике и механизме реакций, протекающих с участием твердых тел 1136

Библиография

И. Р. Кричевский. Рецензия на книгу М. Г. Гоникберга «Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях» 1139

ИСПРАВЛЕНИЯ К СТАТЬЕ

Н. П. Жука и Б. В. Линчевского

«ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ»

Журнал физической химии, 28, вып. 3, 1954

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
448	5 снизу	$Q = 21000$ кал	$Q = 5000$ кал.
448	2 снизу	$Q = 35000$ кал	$Q = 6000$ кал.
449	25 сверху	высокие	низкие
449	28 снизу	снижением	повышением
451	11 и 12 снизу	1,7 раза (3500→21000 кал)	1,2 раза 6000→5000 кал)
451	11 снизу	понижает	повышает
451	10 снизу	2,3 раза (21000 → 9000 кал)	1,8 раза (5000→9000 кал)

Т-06145 Подписано к печати 25.VII 1955 г. Печ. л. 16,44+2 вклейки Уч.-изд. л. 18,6
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 6 Зак. 1343. Тираж 4450 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в «Журнал физической химии», должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясностью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должны обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждения, в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы и фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. В статье должны быть приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные на машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с оставлением с левой стороны листа поля в 4 см. Страницы рукописи должны быть пронумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9 и т. д., а не 7, 7а, 8, 9, 9а, 9б и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко и ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображение индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отмечаются скобкой ⌣, а подстрочные — скобкой ⌢.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами, для чего заглавные буквы подчеркивать снизу двумя черточками (например, $\underline{\underline{O}}$), а строчные двумя черточками сверху (например, $\overline{\overline{o}}$), 0 (ноль) оставлять без подчеркивания. Это особенно относится к таким буквам, как c и C, k и K, p и P, u и U, s и S, z и Z, v и V, w и W. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи страница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикальной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (подчеркнуть, снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п., и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм—кг; грамм—г; грамм-молекула — г-мол; миллиграммолекула — мг-мол; метр — м; дециметр —дм; сантиметр — см; миллиметр — мм; литр — л; миллилитр — мл; квадратный сантиметр — см^2; кубический сантиметр — см^3; орто-, мета-, пара-— о-, м- и п-; нормальный — N; децинормальный — 0,1 N; молярный — M; температура кипения — т. кип; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов.

12. В случае представления двух или более статей одновременно нобходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для глубокой переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статей.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

Цена 18 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Бутлеров А. М. **Сочинения. Том 1. Теоретические и экспериментальные работы по химии.** 1953. 639 стр., 3 вкл. Ц. 35 руб. в переплете.

Включены работы казанского и петербургского периодов и следующие приложения: «Об окислении органических соединений» (магистерская диссертация), «Об эфирных маслах» (докторская диссертация), «Выступления А. М. Бутлерова на заседаниях Русского химического общества и съездах русских естествоиспытателей».

Бутлеров А. М. **Сочинения. Том II. Введение к полному изучению органической химии.** 1953. 623 стр., 5 вкл. Ц. 35 р. в переплете.

Этот классический труд является первым в истории химии руководством по органической химии, основанным на теории химического строения. В томе приведен оригинальный текст казанского издания, а в примечаниях отмечены все дополнения и изменения, внесенные автором в немецкий перевод своей книги, вышедшей в Лейпциге в 1867—1868 гг.

Бутлеров А. М. **Сочинения. Том III.** (Готовится к печати). Ц. 35 руб. в переплете.

Научно-популярные статьи и речи, воспоминания, отзывы о диссертациях и рецензии, отчеты о заграничных командировках, публикации архивных документов, отражающих деятельность А. М. Бутлерова в Казанском и Петербургском университетах и Академии наук. Письма. Курс лекций по истории химии.

(Издание распространяется также по подписке).

Налбандян А. Б., Воеводский В. В. **Механизм окисления и горения водорода.** 1949. 178 стр. Ц. 7 р. 20 к.

Хлопова А. Н. и Кузнецова В. Г. **Рентгенографический качественный фазовый анализ котельных накипей.** Краткое методическое руководство. 1952. 114 стр. с илл., вкл. Ц. 6 р. 10 к.

Книги продаются в магазинах «Академкнига», а также высылаются по почте наложенным платежом

Заказы направлять по адресу: Москва, ул. Куйбышева, 8, Контора «Академкнига»